

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

158. BAND

MIT 254 FIGUREN IM TEXT UND 2 PORTRÄTS



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG  
1960

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

1  
Z 37  
158



## Inhalt des 158. Bandes

### Erstes Heft

(Abgeschlossen am 25. Januar 1960)

	Seite
Porträt P. SCHERRER	
RÖMER, H.H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. II. Das Abklingen des Nachleuchtens im Airglow-, NO- und Lewis-Rayleigh-Stadium. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1959)	1
HWINK, CHR., und H. PEHLAND, Zur Bestimmbarkeit der optischen Konstanten und Dicke sehr dünner Metallschichten bei senkrechtem Lichteinfall. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. September 1959)	12
EWIS, H.R., J. F. COCHRAN, H. FRAUENFELDER, D.E. MAPOTHER and R.N. PEACOCK, A Method for Measuring Magnetic Fields in Superconductors. With 2 Figures in the Text. (Received November 3, 1959)	26
RIMMEL, E., Kohärente Teilung eines Elektronenstrahls durch Magnetfelder. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. November 1959)	35
ST, K., I. HARTMANN und H. v. OSSOWSKI, Genäherte 3-Punkt-Funktionen in der Heisenbergschen Theorie. (Eingegangen am 23. November 1959)	39
ENDENBERG, R., Über das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für den $(e, n)$ - und $(\gamma, n)$ -Prozeß. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. September 1959)	44
GEL, A., Beiträge zur Exoelektronenemission von Kristallen und Metallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Oktober 1959)	77
RTH, CH.A., and H.E. SUSS, The Formation of Molecular Hydrogen through Photolysis of Water Vapor in the Presence of Oxygen. With 4 Figures in the Text. (Received October 31, 1959)	85
ANKE, W., Über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission einer Gasentladung. Mit 19 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1959)	96
ENDENBERG, K.H., und J.A. SCHEER, Relativmessung integrierter Wirkungsquerschnitte für den Kernphotoeffekt: Reaktionen am $\text{Ca}^{40}$ . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 8. Dezember 1959)	111
LARIN, M., Über die Deformierbarkeit benachbarter Ionen. Zu einer Bemerkung in der Arbeit von R. HOSEMANN: Ein röntgenographischer Beweis für die „Punktstruktur“ der Elektronen. (Eingegangen am 2. Oktober 1959)	120

### Zweites Heft

(Abgeschlossen am 18. Februar 1960)

TSR, D., Die magnetische Suszeptibilität von eisen- und zinkdotiertem Germanium. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juli 1959)	123
RÖMER, H. H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. III. Das Abklingen des „Auroral Afterglow“. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Dezember 1959)	133
Y, T. C., Bound states in quantum electrodynamics. (Received October 26, 1959)	142
OCKER, R., Dosis und Dosismessung bei ionisierenden Strahlungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. August 1959)	145

HUTSON, A. R., W. PAUL, W. HOWARD and R. B. ZETTERSTROM, Pressure dependence of the resistivity of zinc oxide. With 1 Figure in the Text. (Received October 12, 1959)	1
LEWIS, H. R., and J. R. ALBERS, Polarization of Conversion Electrons following Beta Decay. With 2 Figures in the Text. (Received November 24, 1959)	1
KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Mehrstrahlinterferenzen in konvergentem Licht. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Dezember 1959)	1
SCHWINK, CH., und G. ZANKL, Über das Verhalten der Remanenz polykristalliner Nickel-drähte beim Recken. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Dezember 1959)	1
DHANALAKSHMI, C., and S. K. CHATTERJEE, Phase change on transmission of micro-waves through metal disc delay dielectrics. With 2 Figures in the Text. (Received October 17, 1959)	1
KRAMER, G., und D. MÜLLER, Deuteron-Photospaltung bei niedrigen Energien. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. November 1959)	2
JÄGER, PH., Messung der $v/c$ -Abhängigkeit bei der $\beta$ - $\gamma$ -zirkularKorrelation an $\text{Co}^{60}$ . Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. November 1959)	2
GOBRECHT, H., und H.-E. GÜMLICH, Über den Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Elektrophotolumineszenz. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Dezember 1959)	2
SCHMIDT-OTT, W.-D., K.-W. HOFFMANN, I. Y. KRAUSE und A. FLAMMERSFELD, Die Faktoren der inneren Umwandlung bei $_{35}\text{Br}^{80m}$ (4,4 Std). Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Dezember 1959)	2

### Drittes Heft

(Abgeschlossen am 14. März 1960)

FRIEDERICH, A., K.H. HELLWEGE und H. LÄMMERMANN, Weitere Analyse der Spektren des dreiwertigen Samariums in Einkristallen verschiedener Symmetrie. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Dezember 1959)	2
GOMBÁS, P., und K. LADÁNYI, Zur Abhängigkeit der Elektronenaffinität freier Atome von der Ordnungszahl. (Eingegangen am 24. Dezember 1959)	2
GUBERNATOR, K., P.H. HECKMANN und A. FLAMMERSFELD, Die Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen für Positronen und Elektronen kleiner Energie. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1960)	2
ALLKOEFER, O.C., Über Messungen des Impulsspektrums und des positiven Exzesses von Ultrastrahlungsteilchen auf Meereshöhe. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. November 1959)	2
KRETZSCHMAR, M., Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell. II. Zum Problem der Translationsinvarianz. (Eingegangen am 7. Januar 1960)	2
KELLY, P. S., and S. A. MOSZKOWSKI, Calculation of Matrix Elements in the Beta-Decays of $\text{Sc}^{44}$ and $\text{Mn}^{52}$ . (Received December 18, 1959)	3
RICHTER, K., Über die Wahrscheinlichkeit der „Kanalbildung“ aus einer großen Elektronenlawine. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Dezember 1959)	3
WILD, W., Zum Vielkörperproblem eines Fermionensystems. I. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 17. Dezember 1959)	3
GOETZE, G., Zerfallsschema und $\beta$ -Spektrum des $\text{MsThI}$ ( $\text{Ra}^{228}$ ). Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1960)	3
GEIST, D., Eine empfindliche magnetische Waage zur Bestimmung kleiner Suszeptibilitätsdifferenzen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1960)	3
LAKSHMAN, S. V. J., The band spectrum of $\text{SbO}$ : a new doublet system. With 2 Figures in the Text. (Received June 15, 1959)	3
HAYES, F.N., E. HANSBURY, V.N. KERR and D.L. WILLIAMS, Contemporary Carbon-14 in Lemongrass Oil. With 1 Figure in the Text. (Received December 21, 1959)	3



## Viertes Heft

(Abgeschlossen am 4. April 1960)

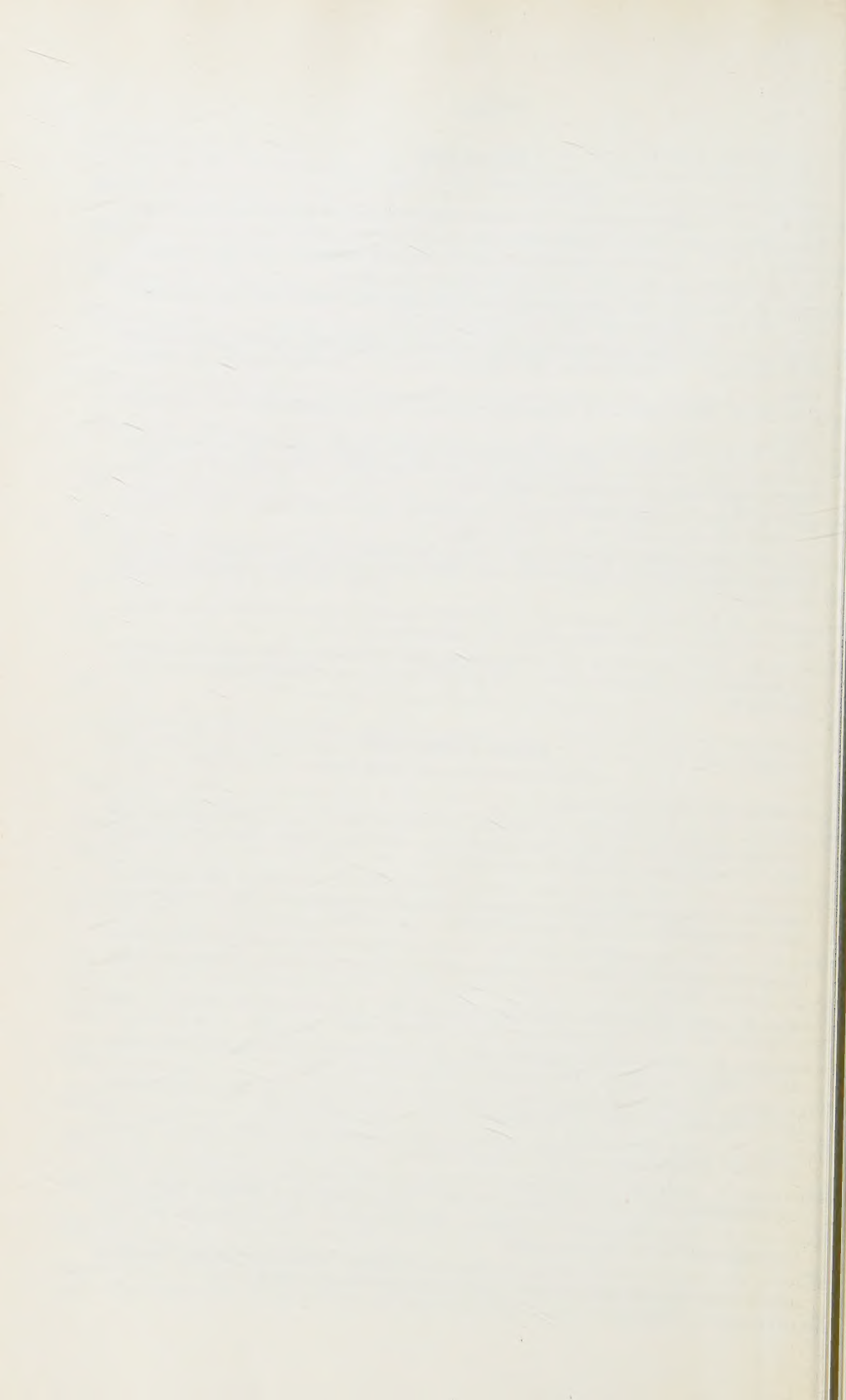
	Seite
MEYER, E., und W. EISENMENGER, Demonstrationsversuche zur Parameterverstärkung. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1959) . . . . .	379
AKSHMAN, S. V. J., Rotational analysis of the B—X band system of the SbO molecule. With 2 Figures in the Text. (Received October 27, 1959) . . . . .	386
LAECKER, H., Messung und Auswertung von Bogencharakteristiken (Ar, N <sub>2</sub> ). Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1959) . . . . .	392
HAUSER, U., und W. KERLER, Untersuchung des Zerfalls $\text{Bi}^{212}(\text{ThC}) \xrightarrow{\beta} \text{Po}^{212}(\text{ThC}') \xrightarrow{\alpha} \text{Pb}^{208}(\text{ThD})$ durch ( $\gamma$ , $\alpha$ )-Koinzidenzen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Januar 1960) . . . . .	405
RENNINGER, M., Messungen ohne Störung des Meßobjekts. (Eingegangen am 25. Februar 1960) . . . . .	417
ENGELKE, B.-A., Über die Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur im Plasma der positiven Säule bei einer Glimmentladung in Molekelgasen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. November 1959) . . . . .	422
RIEGEE, L., Untersuchung der direkten Paarbildung durch Elektronen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Januar 1960) . . . . .	433
SCHULT, O., Ausmessung einiger weicher Gamma-Linien beim Neutroneneinfang in Europium mit einem Kristallspektrometer. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Januar 1960) . . . . .	444
RAJAGOPAL, A. K., and R. SRINIVASAN, Lattice vibrations and specific heat of zinc blende. With 7 Figures in the Text. (Received December 30, 1959) . . . . .	471
VILKENS, M., Zur Bestimmung von Deformationsstapelfehlern in kubisch-flächenzentrierten Metallen mit Röntgenstrahlen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1960) . . . . .	483

## Fünftes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen am 12. April 1960)

Vortragskopff von WOLFGANG PAULI

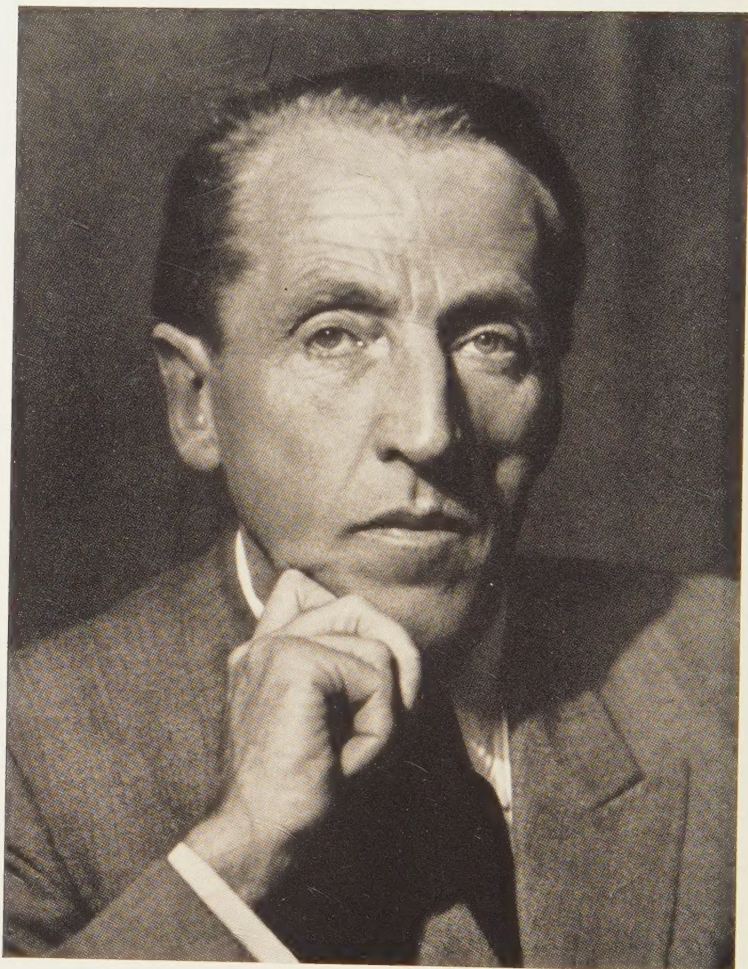
BERGER, H., K. W. BÖER und E.-H. WEBER, Über den Einfluß von Gasatmosphären auf die spektrale Verteilung der Photoleitung von CdS-Einkristallen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Januar 1960) . . . . .	501
INKENRATH, H., Über Beziehungen zwischen der optischen Absorption und Dispersion und dem Leitungsmechanismus dünner Kadmiumoxydschichten. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Januar 1960) . . . . .	511
ÜRS, K., Herstellung und Eigenschaften von PbTe-Photowiderständen mit kontrollierter stöchiometrischer Zusammensetzung. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Januar 1960) . . . . .	533
ISCHER, F., und R. HILSCH, Excitonenspektren des LiJ und seiner Hydrate. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . .	553
SCHWIDTAL, K., Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Gadolinium. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . .	563
VITTEKINDT, R., Einzelnachweis von Elektronen (15 bis 50 keV) in Kernphotoplaten. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. September 1959) . . . . .	572
RÜNDIG, H., Ionenleitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . .	577
ERKHOFF, F., Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in Alkalihalogenidkristallen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . .	595
AUMANN, F., Zum Photoeffekt an dünnen Metallschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . .	607
SCHWED, PH., and G. ALLEN, On A. Raychaudhuri's paper "Electronic energy Bands in model three-dimensional lattices". (Received January 23, 1960) . . . . .	623
Autorenverzeichnis . . . . .	625





Digitized by the Internet Archive  
in 2024





P. SCHERRER

die besten Wünsche zum 70. Geburtstag  
am 3. Februar 1960  
von Redaktion und Verlag der „Zeitschrift für Physik“

Zeitschrift für Physik,  
Band 158 (1960)

Springer-Verlag  
Berlin · Göttingen · Heidelberg



Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

## Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien

### II. Das Abklingen des Nachleuchtens im Airglow-, NO- und Lewis-Rayleigh-Stadium

Von

HERBERT HEINRICH BRÖMER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Oktober 1959)

The decay of the continuum of the air afterglow was found to be equal in the whole spectral range used. In the beginning of the afterglow [NO] is not constant. N atoms from the discharge create O atoms by reacting with NO and retard the intensity decay. Later [NO] remains constant during the afterglow.

The decay curves measured in the nitric oxide, and the Lewis-Rayleigh stage agree with the current theories of recombination of  $N_2$  and NO by three-body collision. If the spectral intensity distribution in the Lewis-Rayleigh afterglow is due to the action of different third bodies, as REINECKE suggested, his opinion is to be improved by accepting a two step reaction. The measurements can be interpreted, if the first one is responsible to the rate and the second one to the intensity distribution.

No sign could be found for the Cario-Kaplan processes to be more frequent in the neighbourhood of the exciting discharge than that of recombination. On the other hand it could be shown, that the recombination of N atoms is severely hindered by transition into the auroral stage and additional collision processes become effective in the excitation of all transitions of the 1. pos. group.

In einer vorausgegangenen Arbeit<sup>1</sup> (im folgenden mit I zitiert) wurde der Präparationsverlauf abgeschlossener Entladungsrohre beschrieben, die mit Gemischen von reinem Stickstoff und reinem Sauerstoff gefüllt waren. Während langdauernder stromstarker Entladung durchlaufen die Rohre, wie zuerst KAPLAN<sup>2</sup> beobachtete, verschiedene Stadien der Entladung und des Nachleuchtens (NL.). Über Messungen des zeitlichen Abklingens im airglow-, NO- und Lewis-Rayleigh-Stadium (L.R.St.) mit der in I ausführlich beschriebenen Apparatur soll hier, über das Abklingen im auroral-St. in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

#### Airglow-Stadium

Für die Entstehung des grünlich-weißen NL., das immer bei Entladungen in Luft bei Drucken von etwa 1 Torr auftritt und bei den sauerstoffreichen Entladungsrohren (s. I) ausgedehnt beobachtet werden

<sup>1</sup> BRÖMER, H.H.: Z. Physik **157**, 5 (1959).

<sup>2</sup> KAPLAN, J.: Phys. Rev. (2) **54**, 176 (1938).

konnte, ist sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff notwendig<sup>3-5</sup>. BROIDA und GAYDON<sup>6</sup> verwenden daher den Namen air afterglow. Das air afterglow strahlt ein Kontinuum aus, das sich von etwa 4000 Å bis in das ultrarote Spektralgebiet erstreckt und dessen Intensität mit wachsender Wellenlänge zunimmt<sup>7-9</sup>. Seine Anregung wurde lange Zeit einer Reaktion zwischen O<sub>3</sub> und NO zugeschrieben. Hieraus leitete KAPLAN<sup>2</sup> zur Kennzeichnung des 1. bei der Präparation von auroral-Entladungsröhren auftretenden Zustandes den Namen Ozon-Stadium her. SPEALMAN und RODEBUSH<sup>8</sup> konnten jedoch zeigen, daß die Anregung des air

Tabelle 1. Übersicht über die verwendeten Filter

Filter 1:	Interferenzfilter; Fa. Balzers, Lichtenstein; Type Filtraflex DT blau; durchlässig von 395 nm bis 480 nm für NO- $\beta$ -Banden
Filter 2:	Gelatine-Farbfiler; Fa. Göttinger Farbfiler, Göttingen; Type Hg 546,1 nm; Durchlässigkeitsmaximum bei 520 nm, Halbwertsbreite 27 nm
Filter 3:	Farbfiler; Fa. Schott & Gen., Mainz; Type OG 5; durchlässig im roten und ultraroten Spektralbereich für die 1. pos. Gr. des N <sub>2</sub> ohne Bevorzugung bestimmter Schwingungsübergänge; kurzwellige Absorptionskante bei 530 nm
Filter 4:	Kombination aus Farb- und Interferenzfilter; Fa. Balzers, Lichtenstein; Durchlässigkeitsmaximum bei 585 nm, Halbwertsbreite 23 nm; durchlässig für die im L.R.NL. bevorzugten Übergänge (10,6), (11,7), (12,8) der 1. pos. Gr. des N <sub>2</sub>

afterglow durch die Reaktion von NO-Molekülen mit Sauerstoffatomen unter Bildung von NO<sub>2</sub> erfolgt. Für die Zugehörigkeit des Kontinuums zum NO<sub>2</sub>-Molekül gibt es verschiedene Anhaltspunkte. Einmal steht die beobachtete kurzwellige Grenze in guter Übereinstimmung mit der Dissoziationsenergie des NO<sub>2</sub>-Moleküles ( $D(\text{NO}_2)_{\text{NO},\text{O}} = 3,07 \text{ eV}$ )<sup>10-12</sup> und zum anderen konnten BROIDA und GAYDON<sup>6</sup> einige überlagerte

<sup>3</sup> STRUTT, R. J.: Proc. Phys. Soc. Lond. **23**, 66 (1911).

<sup>4</sup> STODDART, E.M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **147**, 147 (1934).

<sup>5</sup> STODDART, E.M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **153**, 152 (1935).

<sup>6</sup> BROIDA, H.P., and A.G. GAYDON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **222**, 181 (1954).

<sup>7</sup> NEUBERGER, D., and A.B.F. DUNCAN: J. Chem. Phys. **22**, 1693 (1954).

<sup>8</sup> SPEALMAN, M.L., and W.H. RODEBUSH: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1474 (1935).

<sup>9</sup> STEWART, D.T.: J. Atmosph. Terr. Phys. **10**, 318 (1957).

<sup>10</sup> KISTIAKOWSKY, G.B., and G.G. VOLPI: J. Chem. Phys. **27**, 1141 (1957); **28**, 665 (1958). — KISTIAKOWSKY, G.B., and P.H. KYDD: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4875 (1957).

<sup>11</sup> BARTH, C.A., and J. KAPLAN: J. Chem. Phys. **26**, 508 (1957).

<sup>12</sup> GREAVES, J.C., and D. GARVIN: J. Chem. Phys. **30**, 348 (1959). — COLLIN, J., and F.P. LOSSING: J. Chem. Phys. **28**, 900 (1958).

diffuse Banden<sup>11, 13-15</sup> als dem  $\text{NO}_2$ -Absorptionssystem zugehörig identifizieren.

Aus Fig. 1 (Kurve 2 bis 5) ist der im airglow-St. ermittelte Intensitätsabfall verschiedener Teile des Kontinuums ersichtlich. Die spektrale Zerlegung erfolgte mit Hilfe von Filtern (s. Tabelle 1). Die Ähnlichkeit

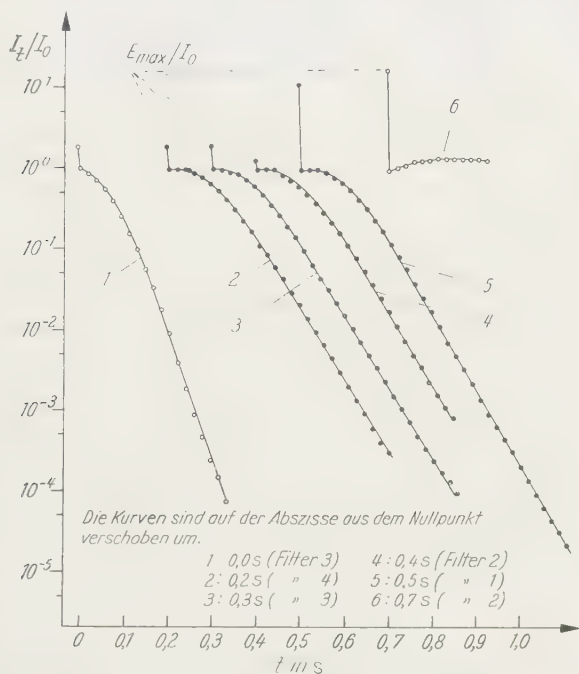


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf von Funktionen  $I_t/I_0$  mit Hilfe von Filtern ausgeblendeter Teile des air afterglow Kontinuums.  $t_0 = 0$ : Zeitpunkt des Abschaltens der Entladung.  $I_t/I_0$ : Relative Intensität der ausgeblendeten kontinuierlichen Strahlung bezogen auf die Intensität  $I_0$  im Zeitpunkt  $t_0 = 0$ .  $E_{\max}/I_0$ : Zugehöriges Maximum der relativen Intensität in der Entladung. Zwischen der Messung der Kurve 1 der Kurven 2, 3, 4, 5 und der Kurve 6 lag jeweils eine gewisse Präparation, durch die auch der Druck vermindert wurde.

der Kurven läßt sofort erkennen, daß für alle Teile des Kontinuums der gleiche Anregungsmechanismus wirksam ist. Alle Meßkurven der Fig. 1 enthalten auch den Übergang von der Entladung zum NL. Bei dem vorhandenen Gasdruck von etwa einem Torr werden die Elektronen nach Abschalten der Entladung in weniger als  $10^{-4}$  sec durch Stöße mit den Gasmolekülen auf thermische Geschwindigkeit abgebremst. Nach Ausschalten der Entladung zur Zeit  $t_0 = 0$  fällt also die relative Intensität

<sup>13</sup> BARTH, C. A., and J. KAPLAN: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II 1, 14 (1956).

<sup>14</sup> KURZWEG, U. H., A. M. BASS and H. P. BROIDA: J. Mol. Spectrosc. 1, 184 (1957).

<sup>15</sup> NEWMAN, F. H.: Phil. Mag. 20, 777 (1935).

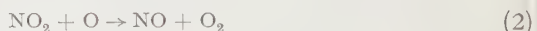


$I_t/I_0$  durch Fortfall der Elektronenstoßanregung sehr schnell vom Wert  $E_{\max}/I_0$  ( $E_{\max}$  = Maximalwert der Intensität in der Entladung) auf den Wert 1 ab, um dann langsamer, dem Mechanismus des NL. gehorchend, zunächst verzögert und dann exponentiell abzuklingen. Der exponentielle Abfall\* erstreckt sich über vier Zehnerpotenzen.

Zur Deutung des exponentiellen Abfalls der Meßkurven muß angenommen werden, daß eine der zur Anregung des Kontinuums notwendigen Konzentrationen [O] oder [NO] zeitlich konstant ist. Unter Berücksichtigung der Reaktionen



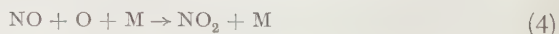
und



kann nur die letztere der beiden Möglichkeiten erfüllt sein. Die Frage ist nun, ob die NO-Konzentration deshalb konstant ist, weil  $[\text{NO}] \gg [\text{O}]$ , oder weil eine Nachlieferung erfolgt. Die Messungen zeigen, daß ein Nachlieferungsprozeß wirksam ist, da der exponentielle Abfall bis zum Ende des airglow-St. also auch bei weitaus geringeren NO-Konzentrationen und Nachleuchtintensitäten beobachtet wurde. Neuere Untersuchungen von KAUFMANN<sup>16</sup> und HARTECK, REEVES u. MANNELLA<sup>17</sup> bestätigen diese Deutung. Bei ihren Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der im air afterglow ablaufenden Reaktionen nehmen die Autoren an, daß die *Anregung* der  $\text{NO}_2$ -Moleküle im Zweierstoß nach der langsamen Reaktion



erfolgt, während der *Geschwindigkeitsablauf* des air afterglow im Druckbereich von einigen Torr durch die gleichzeitig ablaufende schnelle Dreierstoßreaktion



bestimmt wird (s. Tabelle 2).

Im Rahmen dieser Überlegungen lassen sich auch die eigenen Beobachtungen deuten, wobei aus den gemessenen Kurven noch detaillierte Angaben abgeleitet werden können. Bei dem herrschenden Partialdruck von etwa einem Torr ist  $k_2$  um drei Zehnerpotenzen größer als das Produkt  $k_4 \cdot [\text{N}_2]$  (s. Tabelle 2). Das bedeutet, worauf auch KAUFMANN<sup>16</sup> hingewiesen hat, daß praktisch jedes durch Reaktion (3) und (4) gebildete  $\text{NO}_2$ -Molekül nach (2) sofort mit einem Sauerstoffatom reagiert

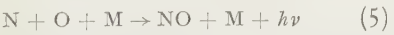
\* Auch von KAUFMANN<sup>16</sup> und HARTECK, REEVES u. MANNELLA<sup>17</sup> wurde bei Benutzung strömender Gase ein exponentieller Intensitätsabfall festgestellt.

<sup>16</sup> KAUFMANN, F.: J. Chem. Phys. **28**, 352, 992 (1958).

<sup>17</sup> HARTECK, P., R. R. REEVES and G. MANNELLA: J. Chem. Phys. **29**, 1333 (1958).

und der Verbrauch an O-Atomen doppelt so groß ist, wie in Reaktion (4). Die mit fortschreitender Präparation erfolgende Abnahme der Größen  $[M]$  und  $[NO]$  kommt in der verschiedenen Neigung der Kurven 1 und 2, 3, 4, 5 der Fig. 1 zum Ausdruck. Wandrekombination der Sauerstoffatome kann bei den großen Gefäßdimensionen vernachlässigt werden.

Für den anfänglich verzögerten Abfall der Kurven in Fig. 1 ist Reaktion (1) verantwortlich, durch die Sauerstoffatome zur Anregung des Kontinuums nachgeliefert werden. Wie man der Tabelle 2 entnehmen kann, ist hier  $k_1$  möglicherweise drei Zehnerpotenzen größer als  $k_4 \cdot [N_2]$ . Mit fortschreitender Präparation führen zwei Prozesse zu einer Verminderung der NO-Konzentration im NL. Einmal wird durch Gasaufzehrung der gesamte Sauerstoffanteil geringer und zum anderen werden bereits in der Entladung wegen weitgehender  $N_2$ -Dissoziation NO-Moleküle gemäß Reaktion (1) verbraucht. Letzteres erkennt man sehr gut an der Kurve 6 der Fig. 1, die zeigt, daß Reaktion (1) sogar zu einem Wiederanstieg des Leuchtens nach dem Abschalten der Entladung führen kann. Im Verlaufe der weiteren Präparation tritt schließlich der Fall ein, daß nach Abschalten der Entladung keine NO-Moleküle und nur noch N- und O-Atome vorhanden sind<sup>8</sup>. Bei höheren Drucken und größeren Konzentrationen von N-Atomen gewinnt anschließend das blaue NO-Nachleuchten gemäß Reaktion



<sup>18</sup> FORD, H. W., and N. ENDOW: J. Chem. Phys. 27, 1277 (1957).  
Z. Physik. Bd. 158

Tabelle 2. In neuerer Zeit ermittelte Werte für die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der im air afterglow ablaufenden Reaktionen

Reaktion	Autor			
	FORD und ENDOW <sup>18</sup>	KISTIAKOWSKY und VOLPE <sup>10</sup>	KAUFMANN <sup>16</sup>	HARTECK, REEVES und MANNELLA <sup>17</sup>
(1) $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	—	$k_1 \geq 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	—	—
(2) $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$k_2 = 2,1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_2 \geq 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_2 \geq 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	—
(3) $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$	—	—	$k_3 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	—
(4) $\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_4^* = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	—	$k_4 = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_4^* = 5,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

1 a

\* Dritter Stoßpartner war hier ein  $\text{N}_2$ -Molekül. Bei einem  $\text{N}_2$ -Partialdruck von 1 Torr z. B. hat das Produkt  $k_4 \cdot [\text{N}_2]$  etwa den Wert  $10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

1a  
\* Dritter Stoßpartner war hier ein  $N_2$ -Molekül. Bei einem  $N_2$ -Partialdruck von 1 Torr z. B. hat das Produkt  $k_4 \cdot [N_2]$  etwa den Wert  $10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .  
\*\* Argon als dritter Stoßpartner.

an Bedeutung, durch die, wie TANAKA<sup>19</sup> gezeigt hat, die NO- $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Banden angeregt werden.

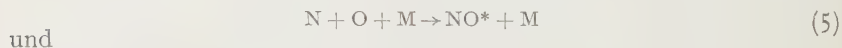
Damit sind die im airglow-St. gemessenen Abklingkurven vollständig gedeutet. Aus ihnen lassen sich unter anderem auch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Gaskomponenten sowohl in der Entladung wie auch im NL. ziehen.

### NO- und Lewis-Rayleigh-Stadium

Zur Messung des Abklingens im NO- und L.R.-St. wurde die in I beschriebene Impulsmethode benutzt, da das NL. langdauernder war, als in den übrigen Stadien. Die Genauigkeit der Messungen war hier besonders gut, da durch Anpassung der Zeitkonstanten des Verstärkers an die längere Meßdauer der Rauschpegel herabgesetzt werden konnte. Es wurde ein Entladungsrohr benutzt, das einen feinen Haarriß hatte, dessen Größe sich mit der Wandtemperatur des Entladungsgefäßes änderte. Durch abwechselnd schwächere und stärkere Entladung konnte die Präparation beliebig hin und zurück durchlaufen werden. Die Messungen waren daher bequem reproduzierbar.

Im Spektrum des NL. (s. I, Fig. 9) traten NO- $\beta$ -Banden und Banden der 1. pos. Gr. gleichzeitig auf. Der ermittelte Intensitätsabfall beider Bandensysteme ist in Fig. 2 dargestellt. Die Intensität der NO- $\beta$ -Banden steigt nach Fortfall der Elektronenstoßanregung deutlich zu einem Maximum an. Auch der Abfall der Banden der 1. pos. Gr. verzögert sich zu Anfang. Für letztere Erscheinung ist jedoch, wie visuell beobachtet wurde, der Ausgleich der in der Entladung vorhandenen räumlichen Intensitätsverteilung verantwortlich.

Nach den zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre darf es als gesichert gelten, daß die Anregung des NO- und L.R.-NL. durch Rekombination zu NO-<sup>19-22</sup> und N<sub>2</sub>-<sup>23-26</sup> Molekülen gemäß den Prozessen



<sup>19</sup> TANAKA, J.: J. Chem. Phys. **22**, 2045 (1954).

<sup>20</sup> GAYDON, A. G.: Proc. Phys. Soc. Lond. **56**, 95, 160 (1944).

<sup>21</sup> KAUFMANN, F., and J. R. KELSO: J. Chem. Phys. **27**, 1209 (1957).

<sup>22</sup> BARTH, C. A., W. J. SCHADE and J. KAPLAN: J. Chem. Phys. **30**, 347 (1959).

<sup>23</sup> GAYDON, A. G.: Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, S. 169. London: Chapman & Hall Ltd. 1953. — CARIO, G., u. L. H. REINECKE: Abh. braunschweig. Wiss. Ges. **1**, 8 (1949). — BROOK, M.: Phys. Rev. (2) **92**, 1079 (1953). — STEWART, D. T.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 956 (1956).

<sup>24</sup> REINECKE, L. H.: Z. Physik **135**, 361 (1953). — REINECKE, L. H.: Diss. T.H. Braunschweig 1952.

<sup>25</sup> JACKSON, D. S., and H. J. SCHIFF: J. Chem. Phys. **23**, 2333 (1955).

<sup>26</sup> BERKOWITZ, J., W. A. CHUPKA and G. B. KISTIAKOWSKY: J. Chem. Phys. **25**, 457 (1956).



erfolgt. Für eine exakte Deutung der Abklingkurven in Fig. 2 müßte also das System der zwei Differentialgleichungen

$$(I_t/I_0)_{(\text{NO-}\beta\text{-Bd.})} \sim \frac{d[\text{O}]}{dt} = -k_5 \cdot [\text{M}_5] \cdot [\text{N}] \cdot [\text{O}] \quad (7)$$

$$(I_t/I_0)_{(\text{N}_2 \text{ 1. pos. Gr.})} \sim -k_6 \cdot [\text{M}_6] \cdot [\text{N}]^2 = \frac{d[\text{N}]}{dt} + k_5 \cdot [\text{M}_5] \cdot [\text{N}] \cdot [\text{O}] \quad (8)$$

gelöst werden, die sich nicht allgemein integrieren lassen. Durch die außerdem zu berücksichtigende Reaktion (1) werden die Verhältnisse weiter kompliziert. Qualitativ lassen sich jedoch die ermittelten Abklingkurven der Fig. 2 als Folge der Relationen (1), (7), (8) sehr gut verstehen und vermitteln eine weitgehende Kenntnis des Reaktionsablaufes. Hierzu ist in Fig. 3 der zeitliche Verlauf der Funktion  $(I_t/I_0)^{-\frac{1}{2}}$  nach Meßwerten der Fig. 2, Kurve 2 für Banden der 1. pos. Gr. aufgetragen. Bis etwa 21 sec passen sich die Meßpunkte einer Geraden an. Die anfängliche Abweichung konnte bereits oben erklärt werden. Die Auftragung<sup>27</sup> zeigt, daß die Banden der 1. pos. Gr. etwa 21 sec nach einem quadratischen Zeitgesetz abklingen. Der Summand  $k_5 \cdot [\text{M}_5] \cdot [\text{N}] \cdot [\text{O}]$  in Gl. (8) ist also bis zu diesem Zeitpunkt vernachlässigbar klein. Es muß daher weiter angenommen

werden, daß die Konzentration der Sauerstoffatome klein und in Gl. (7) zeitbestimmend ist. Der Intensitätsabfall der NO- $\beta$ -Banden

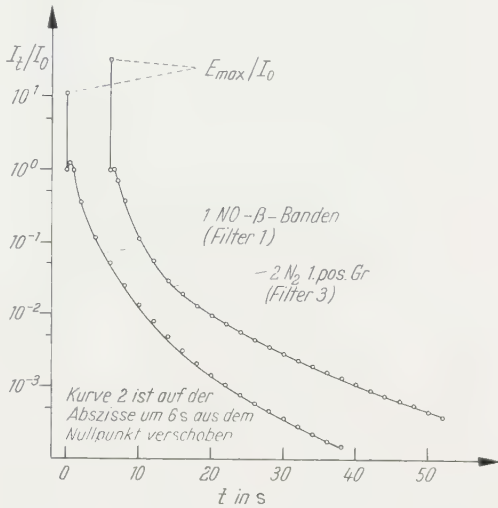


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Funktionen  $I_t/I_0$  von Banden der 1. pos. Gr. des  $\text{N}_2$  und NO- $\beta$ -Banden im NO-bzw. L.R.-Stadium. Die Messungen wurden mit der Impulsmethode durchgeführt (s.I)

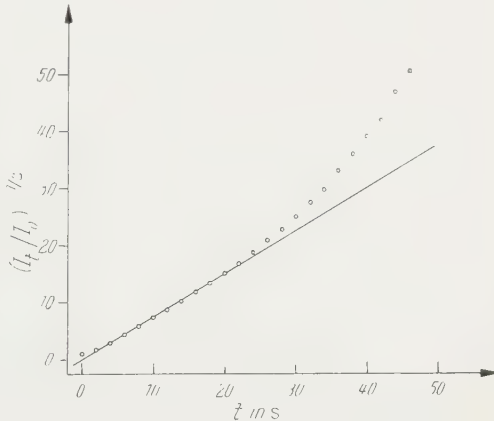


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Funktion  $(I_t/I_0)^{-\frac{1}{2}}$  für Banden der 1. pos. Gr. des  $\text{N}_2$  im L.R./N.L. nach Meßwerten der Fig. 2, Kurve 2

<sup>27</sup> KNESER, H.O.: Ergebn. exakt. Naturw. 8, 229 (1929).

sollte unter diesen Umständen exponentiell erfolgen. Offenbar führt aber die Nachlieferung von O-Atomen durch die schnell verlaufende nachfolgende Reaktion (1) zu einer merkbaren Verlangsamung des erwarteten exponentiellen Abfalles, wie die Kurve 1 der Fig. 2 zeigt. Der nach dem Abschalten der Entladung erfolgende Wiederanstieg der Intensität der NO- $\beta$ -Banden\* muß ebenfalls der Reaktion (1) zugeschrieben und als weiterer Hinweis dafür angesehen werden, daß die O-Konzentration gering und zeitbestimmend ist. Diese Deutungen werden auch durch weitere visuelle Beobachtungen gestützt<sup>28</sup>.

*Bemerkenswert* in bezug auf Untersuchungen von REINECKE<sup>24</sup> ist die Tatsache, daß der Intensitätsabfall für alle Übergänge der 1. pos. Gr. gleich erfolgte. Die Bevorzugung der Übergänge mit  $v' = 10, 11, 12$  im NL. kam nur in unterschiedlichen Verhältnissen  $E_{\max}/I_0$  zum Ausdruck. REINECKE untersuchte den Einfluß von Verunreinigungen auf die Intensitätsverteilung des NL. und kommt zu dem Schluß, daß verschiedene Moleküle als dritter Stoßpartner fungieren und auf Grund der unterschiedlichen Quantenzustände verschiedene Energiebeträge aufnehmen können. Dadurch würden im NL. auch die unteren Schwingungsniveaus des  $B(^3\Pi_g)$ -Zustandes besetzt, und die Intensitätsverteilung des NL. wäre durch die Überlagerung von Rekombinationsprozessen im Dreierstoß sowohl an  $N_2$ -Molekülen als auch an Fremdgasmolekülen zu deuten. Unter diesen Voraussetzungen ist ein unterschiedliches Abklingen der verschiedenen Übergänge der 1. pos. Gr. zu erwarten. Will man bei den Vorstellungen von REINECKE\*\* bleiben, so könnte man sich die von ihm angenommene Rekombination über den  $N_2(^5\Sigma_g^+)$ - oder den  $N_2(^7\Sigma_u^+)$ -Zustand und die Prädissoziationsstelle in den  $N_2(B^3\Pi_g)$ -Zustand bei

\* KURZWEG, BASS und BROIDA<sup>14</sup> fanden unter speziellen Druck- und Strömungsbedingungen ebenfalls ein Ansteigen der Intensität der 1. pos. Gr. des  $N_2$ , der NO- $\beta$ -Bd. und der grünen Sauerstofflinie im NL. Offenbar nahm auch bei den dortigen Versuchsbedingungen die O-Konzentration zunächst im NL. zu.

\*\* Das von REINECKE zur Errechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_6$  der Dreierstoßrekombination angenommene schwache Minimum der Potentialkurven der  $^5\Sigma_g^+$ - und  $^7\Sigma_g^+$ -Zustände konnte inzwischen von BROIDA und PELLAM<sup>29</sup> in kondensiertem aktiven Stickstoff experimentell für den  $^5\Sigma_u^+$ -Zustand verifiziert und von HERZFELD und BROIDA<sup>30</sup> gedeutet werden. Der von REINECKE errechnete Wert  $k_6 = 1,17 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-2}$  steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Bestimmungen von HARTECK, REEVES und MANNELLA<sup>31</sup>, WENTINK, SULLIVAN und WRAY<sup>32</sup> und HERRON, FRANKLIN, BRADT und DIBELER<sup>33</sup>.

<sup>28</sup> BRÖMER, H.H.: Diss. T.H. Braunschweig 1958.

<sup>29</sup> BROIDA, H.P., and J.R. PELLAM: Phys. Rev. (2) **95**, 845 (1954).

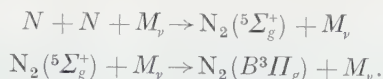
<sup>30</sup> HERZFELD, C.M., and H.P. BROIDA: Phys. Rev. (2) **101**, 606 (1956).

<sup>31</sup> HARTECK, P., R.R. REEVES and G. MANNELLA: J. Chem. Phys. **29**, 608 (1958).

<sup>32</sup> WENTINK, J., J.O. SULLIVAN and K.L. WRAY: J. Chem. Phys. **29**, 234 (1958).

<sup>33</sup> HERRON, J.T., J.L. FRANKLIN, P. BRADT and V.H. DIBELER: J. Chem. Phys. **30**, 879 (1959).

einem Stoß mit einem dritten Partner als in zwei Schritten vor sich gehend denken (s. KISTIAKOWSKY und WARNECK<sup>34</sup>):



Der erste Schritt müßte zeitbestimmend und der zweite für die Intensitätsverteilung verantwortlich sein. Nur in diesem Fall bliebe die Intensitätsverteilung des NL. auch bei Zusammenwirken mehrerer Stoßpartner  $M_v$ , also  $N_2$ - wie auch Fremdgasmolekülen, zeitlich konstant.

Beobachtungen beim Übergang vom L.R.St. zum auroral-St. weisen darauf hin, daß nicht alle Erscheinungen des L.R.NL. mit Hilfe der Dreierstoßrekombination erklärt werden können. Eine Reihe von anderen Erscheinungen hierfür wurden auch von KISTIAKOWSKY und WARNECK<sup>34</sup>, EVANS und WINKLER<sup>35</sup>, ANDERSON, KAVADAS und MCKAY<sup>36</sup> und TANAKA, LEBLANC und JURSA<sup>37</sup> gefunden. Die Abklingfunktionen der Fig. 4 wurden gegen Ende des L.R.St. gemessen. Im NL. tauchen bereits sehr schwach und sehr kurzzeitig negative Banden ( $B^2\Sigma_u^- - X^2\Sigma_u^+$ ) des  $N_2^+$  (über die im einzelnen in Teil III diskutiert wird) und höhere Glieder ( $v' > 12$ ) der 1. pos. Gr. auf. Der Intensitätsabfall erfolgt vollständig anders, als in Fig. 2. Durch die inzwischen erfolgte Präparation wurde der Sauerstoffanteil mit Sicherheit weiter vermindert. Diese Verminderung des Sauerstoffgehaltes sollte zu einer weiteren Entkopplung der Reaktionen (5) und (6) führen. Der Intensitätsabfall der Banden der 1. pos. Gr. sollte sich noch besser einem quadratischen Zeitgesetz annähern. Eine Auftragung der Funktion  $(I_t/I_0)^{-1/2}$  über  $t$  nach Meßwerten der Fig. 4, Kurve 2 ergibt jedoch auch nicht mehr annäherungsweise eine Gerade. Ganz offensichtlich wird die Dreierstoßrekombination in diesem Stadium bereits entscheidend behindert. Bei

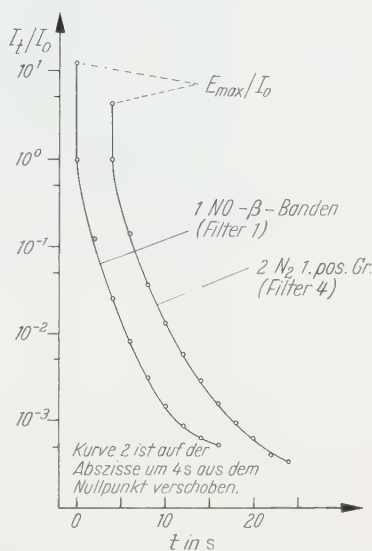


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf von Funktionen  $I_t/I_0$  von Banden der 1. pos. Gr. des  $N_2$  und  $NO$ - $\beta$ -Banden im  $NO$ - bzw. L.R.-Stadium bei Anzeichen für den Übergang in das auroral-Stadium

<sup>34</sup> KISTIAKOWSKY, G. B., and P. WARNECK: J. Chem. Phys. **27**, 1417 (1957).

<sup>35</sup> EVANS, H. G., and C. H. WINKLER: Canad. J. Chem. **34**, 1217 (1956).

<sup>36</sup> ANDERSON, J. M., A. D. KAVADAS and R. W. MCKAY: Proc. Phys. Soc. Lond. A **70**, 877 (1957). — ANDERSON, J. M.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **70**, 887 (1957).

<sup>37</sup> TANAKA, Y., F. LEBLANC and A. JURSA: J. Chem. Phys. **30**, 1624 (1959).

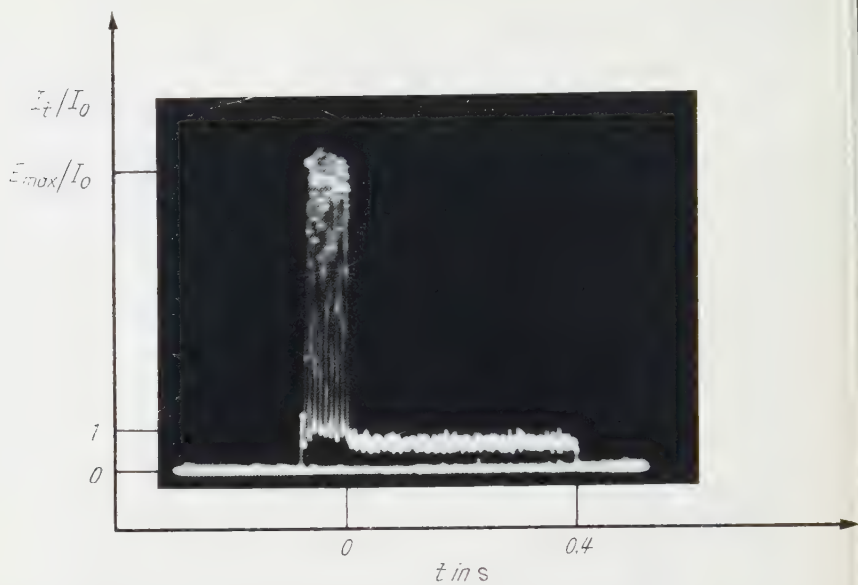


Fig. 5. Oszillogramm des Intensitätsverlaufes  $I_t/I_0$  der Übergänge (10,6), (11,7), (12,8) der 1. pos. Gr. des  $N_2$  (Filter 4). Das Oszillogramm stellt den Anfang des NL. in Fig. 2 in vergrößertem Maßstab dar und läßt noch die Wirkung der anregenden Entladung erkennen

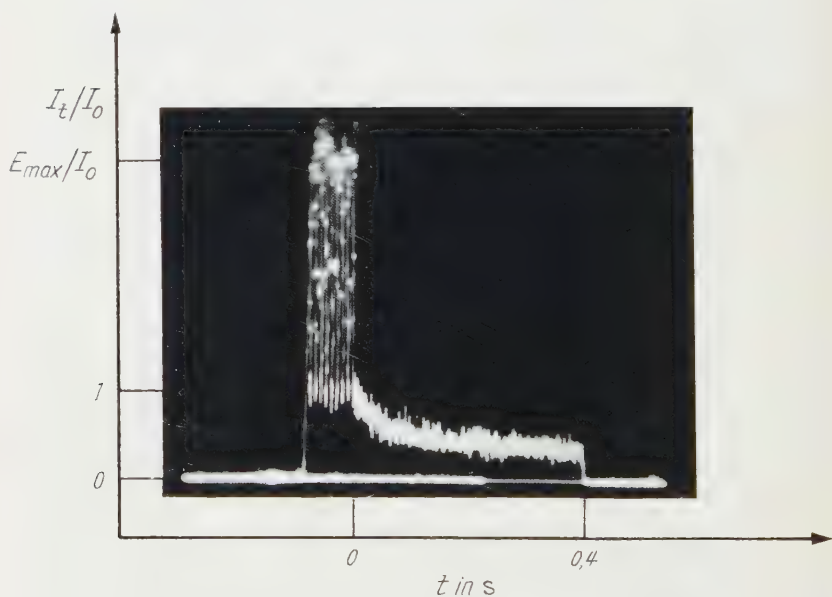
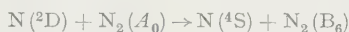
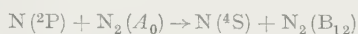


Fig. 6. Oszillogramm des Intensitätsverlaufes  $I_t/I_0$  der Übergänge (10,6), (11,7), (12,8) der 1. pos. Gr. des  $N_2$  (Filter 4). Das Oszillogramm stellt den Anfang des NL. in Fig. 4 in vergrößertem Maßstab dar

dem etwa herrschenden Druck von 3 Torr und den großen Gefäßdimensionen (5 Liter-Kugel) kann Wandrekombination der N-Atome noch nicht für den schnellen Intensitätsabfall verantwortlich sein.

Die Oszillogramme der Fig. 5 und 6 zeigen den Intensitätsabfall der Übergänge (10,6), (11,7), (12,8) der 1. pos. Gr. und stellen den Anfang des NL. der Fig. 2 und 4 in vergrößertem Maßstab dar: Man erkennt die Schwankungen der Entladungsintensität, da die Elektronenstoßanregung sich periodisch mit der Wechselspannung der anregenden Entladung ändert. Nach dem Abschalten sinkt die Intensität durch Fortfall der Elektronenstoßanregung sehr schnell ab. In Fig. 5 erfolgt der Übergang mit nahezu unstetiger Tangente. Die Vermutung von REINECKE<sup>24</sup>, daß in räumlicher und zeitlicher Nähe der anregenden Entladung Zweierstöße gemäß den Cario-Kaplan-Prozessen



um eine Größenordnung häufiger als Dreierstöße sein könnten, kann sich nur auf Zeiten  $< 0,005$  sec nach Abschalten der Entladung beziehen. Wäre die Vermutung von REINECKE in Zeiten  $> 0,005$  sec erfüllt, so sollte man einen stetigeren Übergang von der Entladung zum NL. erwarten, als es in Fig. 5 der Fall ist. In Fig. 6 dagegen erkennt man deutlich einen zusätzlichen schnell verlaufenden Abklingvorgang. Auch hierfür läßt sich eine einfache Deutung angeben. Zu Beginn des NL. regen, außer der Dreierstoßrekombination, zusätzliche Stoßprozesse zur Ausstrahlung der 1. pos. Gr. an. Diese zusätzlichen Stoßprozesse für die Übergänge mit  $v' \leq 12$  sind offenbar mit dem Auftreten von Banden mit  $v' > 12$  gekoppelt.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. G. CARIO und Herrn Professor Dr. U. STILLE, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die fördernde Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Der Research Corporation, New York, sei für die Unterstützung der Arbeiten besonders gedankt.



Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität München

## **Zur Bestimmbarkeit der optischen Konstanten und Dicke sehr dünner Metallschichten bei senkrechtem Lichteinfall**

Von

CHRISTOPH SCHWINK und HELMUT PEHLAND

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. September 1959)

In vorliegender Arbeit soll die Frage der getrennten Bestimmbarkeit der optischen Konstanten und der Dicke sehr dünner absorbierender Schichten aus optischen Messungen bei senkrechtem Lichteinfall von einigen Seiten kritisch beleuchtet werden. Zunächst wird ein in den letzten Jahren von VAŠIČEK erhobener Einwand gegen die bisher von allen Autoren verwendeten Ausgangsgleichungen entkräftet.

Dann wird gezeigt, daß ein von SCHOPPER stammendes „Dreigeradenverfahren“ die Unbekannten  $n$ ,  $k$  und  $d$  nicht unabhängig voneinander zu bestimmen gestattet, da die drei Geraden, deren Schnittpunkt wesentlich bestimmt werden soll, identisch sind. Darüber hinaus wird bewiesen, daß das Zusammenfallen der drei Schopperschen Geraden äquivalent einer von WOLTER stammenden komplexen Identität ist.

Schließlich wird an Hand der strengen Formel für die Unbekannten  $n$  und  $k$  der Schicht deutlich gemacht, daß sich eine in der Schichtdicke lineare Näherung nicht als Ausgangspunkt zur Bestimmung von  $n$  und  $k$  eignet, da erst die quadratischen Glieder wesentlich von Null verschieden sind. Eine Abschätzung der Schichtdicke, bis zu der herab bei gegebenen Meßfehlern die Unbekannten bestimmt werden können, wird angegeben.

### **Einleitung**

Von verschiedenen Autoren wurde bis in die jüngste Zeit wiederholt das Problem behandelt, die optischen Konstanten und Dicke dünner Schichten, insbesondere absorbierender, mit optischen Meßmethoden zu bestimmen. Schwierigkeiten traten dabei vor allem bei sehr dünnen Schichten auf, deren Dicke viel kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist ( $d \ll \lambda$ ). Für diesen Fall zeigte WOLTER bereits 1937, daß bei senkrechter Inzidenz aus Intensitätsmessungen allein keine vollständige Kenntnis der unbekannten Schichtgrößen, nämlich Brechungsindex  $n$ , Absorptionskoeffizient  $k$  und Dicke  $d$ , gewonnen werden kann. Selbst bei bekannter Dicke  $d$  genügen die Intensitätsmessungen nicht zur Ermittlung der optischen Konstanten  $n$  und  $k$ . Denn bei sehr dünnen Schichten besteht zwischen den drei Intensitäten des die Schicht durchdringenden, des von ihrer Luftoberseite und des von ihrer Trägerunterseite (meist Glas) reflektierten Lichts eine Identität, die von WOLTER<sup>1</sup> zuerst abgeleitet wurde. Die Folge davon ist,

<sup>1</sup> WOLTER, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).



daß sich bei sehr dünnen Schichten aus Intensitätsmessungen bei senkrechtem Lichteinfall nur das Produkt  $\bar{d} \cdot n \cdot k$  der drei Unbekannten mit guter Genauigkeit bestimmen läßt.

Eine wesentliche Verbesserung und Erweiterung der optischen Meßmethoden bedeutete es, als FLEISCHMANN 1951 ein einfaches, brauchbares Verfahren zur Bestimmung der absoluten Phase für die Untersuchung absorbierender Schichten fand<sup>2</sup>. Damit können die vollen komplexen Amplituden, wie sie bei den Messungen an Schichten auftreten, angegeben werden und nicht nur deren absoluter Betrag. Das ermöglicht die Messung der optischen Konstanten und gleichzeitig der Dicke solcher absorbierender Schichten, bei denen Mehrfachreflexionen im Innern zu vernachlässigen sind, die in diesem Sinne also „dick“ sind.

SCHOPPER untersuchte in der Folgezeit die Frage, wie sich die Hinzunahme der Messung der absoluten Phase zu den Intensitätsmessungen auf die Bestimmung der Dicke und optischen Konstanten sehr dünner absorbierender Schichten auswirkt. Aus Näherungsformeln der komplexen Amplituden für kleine Schichtdicken leitet er<sup>3</sup> ein Verfahren ab, das ihm bei Goldschichten gestattet, bis zu Dicken von rund 30 Å herab  $n$ ,  $k$ , und auch  $\bar{d}$  getrennt zu ermitteln. Den dabei auftretenden Fehler, der etwa 15% für alle drei Größen beträgt, schreibt SCHOPPER neben der Wolterschen Identität für die Intensitäten dem Bestehen einer Phasenidentität zu, die für dünnste Schichten gilt.

Später hat WOLTER in Erweiterung seiner früheren Arbeit eine allgemeine komplexe Identität für sehr dünne Schichten abgeleitet<sup>4</sup>. Sie ist für Schichtdicken erfüllt, für die  $2\bar{d} \leq 0,015\lambda$  ist, wenn man Meßfehler voraussetzt, die bezüglich der Intensitäten ebenso groß sind wie sie SCHOPPER<sup>3</sup> angibt, bezüglich der Phasen aber nur etwa das 0,4fache des Schopperschen Fehlers betragen. Es sollte demnach bei SCHOPPER nur für Schichten, für die  $2\bar{d} \gtrsim 0,02\lambda$  ist — das bedeutet bei der grünen Hg-Linie  $\bar{d} \gtrsim 54$  Å — überhaupt möglich sein, Schichtdicke und optische Konstanten bei senkrechtem Lichteinfall getrennt voneinander zu bestimmen. Von diesem Standpunkt aus erscheint SCHOPPERS Ergebnis günstiger, als man erwarten würde.

Im Rahmen dieser Arbeit wollen wir SCHOPPERS Dreigeradenverfahren kritisch beleuchten. Es wird sich dabei herausstellen, daß Näherungen, die bezüglich der Schichtdicke linear sind, für die Untersuchung sehr dünner Schichten ungeeignet sind. Ferner werden wir aus den strengen Formeln

<sup>2</sup> FLEISCHMANN, R.: Z. Physik **129**, 275 (1951). — FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **129**, 285 (1951).

<sup>3</sup> SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 565 (1951).

<sup>4</sup> WOLTER, H.: Z. Physik **147**, 1 (1957). Diese k. I. faßt die frühere Intensitätsidentität<sup>1</sup> und SCHOPPERS Phasenidentität<sup>3</sup> zusammen.

für die unbekannten optischen Konstanten der Schicht eine Aussage darüber gewinnen, bis zu welchen Schichtdicken herab aus den Messungen der komplexen Amplituden bei senkrechtem Lichteinfall unter Berücksichtigung der Meßfehler die Unbekannten bestimmt werden können. Ein Einwand von VAŠIČEK, der sich auf die Ausgangsformeln bezieht, wie sie allen anderen Arbeiten zugrunde liegen, wird widerlegt.

### Die Ausgangsformeln

Reflexion und Durchlässigkeit einer dünnen Schicht zwischen zwei Medien werden bei senkrechtem Lichteinfall von folgenden Formeln

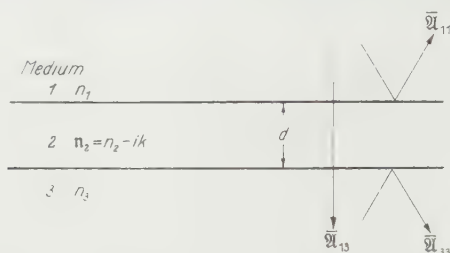


Fig. 1. Kennzeichnung der optischen Verhältnisse der in den Formeln behandelten Schicht

für die komplexen Amplituden beschrieben, die unmittelbar aus den Maxwell'schen Gleichungen folgen<sup>5</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \bar{U}_{11} &= A_{11} e^{i\varphi_{11}} = \sqrt{I_{11}} \cdot e^{i\varphi_{11}} = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2i n_2 \eta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i n_2 \eta}} \\ \bar{U}_{33} &= A_{33} e^{i\varphi_{33}} = \sqrt{I_{33}} \cdot e^{i\varphi_{33}} = \frac{r_{32} + r_{21} e^{-2i n_2 \eta}}{1 + r_{32} r_{21} e^{-2i n_2 \eta}} \\ \bar{U}_{13} &= A_{13} e^{i\varphi_{13}} = \sqrt{\frac{n_1}{n_3} I_{13}} \cdot e^{i\varphi_{13}} = \frac{t_{12} \cdot t_{23} e^{-i n_2 \eta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i n_2 \eta}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Die Bedeutung der Bezeichnungen ist, soweit sie nicht aus Fig. 1 ersichtlich ist, folgende:

Reflexionskoeffizienten

$$r_{12} = -r_{21} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}; \quad r_{23} = -r_{32} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}.$$

Durchlässigkeitskoeffizienten

$$t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}; \quad t_{23} = \frac{2n_2}{n_2 + n_3}. \quad (2)$$

Schichtdickenparameter

$$\eta = \frac{2\pi}{\lambda} d.$$

<sup>5</sup> Vgl. z. B. SCHOPPER, H.: Z. Physik **132**, 146 (1952).

Die Größen  $\varphi$  bedeuten die absoluten Phasenänderungen des durch die Schicht gehenden bzw. an ihr reflektierten Lichtbündels. Der Messung zugänglich ist jedoch nur die Phasendifferenz  $\varepsilon$  zwischen diesem und einem an der Schicht vorbeilaufenden Vergleichsbündel. Im Falle  $n_1 > n_3$  bestehen zwischen  $\varphi$  und  $\varepsilon$  folgende Beziehungen:

$$\varepsilon_{11} = \varphi_{11}, \quad \varepsilon_{33} = \varphi_{33} - \pi + 2n_3\eta, \quad \varepsilon_{13} = \varphi_{13} + n_3\eta.$$

Führt man diese meßbaren Größen  $\varepsilon$  in die Gln. (1) ein, so ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{R}_{11} &= A_{11} e^{i\varepsilon_{11}} = \sqrt{I_{11}} \cdot e^{i\varepsilon_{11}} = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2in_3\eta}}{1 + r_{12}r_{23} e^{-2in_3\eta}} \\ \mathcal{R}_{33} &= A_{33} e^{i\varepsilon_{33}} = \sqrt{I_{33}} \cdot e^{i\varepsilon_{33}} = \frac{r_{23} + r_{12} e^{-2in_3\eta}}{1 + r_{12}r_{23} e^{-2in_3\eta}} \cdot e^{2in_3\eta} \\ \mathcal{R}_{13} &= A_{13} e^{i\varepsilon_{13}} = \sqrt{\frac{n_1}{n_3} I_{13}} \cdot e^{i\varepsilon_{13}} = \frac{t_{12}t_{23} e^{-in_3\eta}}{1 + r_{12}r_{23} e^{-2in_3\eta}} \cdot e^{in_3\eta} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Bereits an den Formeln (1) übt VAŠIČEK Kritik, indem er behauptet, daß sie dem Energiesatz widersprüchen. Neben verschiedenen Argumenten, gegen die zum Teil KNITTL<sup>6</sup> Einwände erhob, benützt VAŠIČEK vor allem folgenden Gedankengang, dem unseres Wissens bisher nicht widersprochen wurde.

VAŠIČEK geht davon aus<sup>7</sup>, daß an jeder optischen Grenzfläche die physikalische Forderung erfüllt sein müsse, daß die Intensität  $I_e$  des in die Grenzfläche einfallenden Lichts gleich ist der Summe von reflektierter Intensität  $I_r$  und durchgehender Intensität  $I_d$ :

$$I_e = I_r + I_d.$$

Die Intensitäten lassen sich in bekannter Weise durch die Reflexions- und Durchlässigkeitskoeffizienten der Formeln (2) ausdrücken. Betrachtet man etwa den Vorgang, daß Licht vom Medium 1 her auf die Grenzfläche zum Medium 2 trifft, so schreibt sich die letzte Gleichung (wenn man die einfallende Intensität auf 1 normiert):

$$1 = |r_{12}|^2 + \frac{n_2}{n_1} |t_{12}|^2.$$

Setzt man hierin die Formeln (2) ein, so wird die Gleichung befriedigt. Macht man aber dasselbe für die Grenzfläche zwischen Medium 2 und Medium 3, mit den Ausdrücken für  $r_{23}$  und  $t_{23}$  an Stelle von  $r_{12}$  und  $t_{12}$

<sup>6</sup> KNITTL, Z.: Czech. J. Phys. **8**, 135 (1958).

<sup>7</sup> VAŠIČEK, A.: Czech. J. Phys. **7**, 417 (1957); **6**, 341 (1956).

im Energiesatz, so stellt sich überraschenderweise heraus, daß diesmal die Gleichung nicht erfüllt wird.

VÁŠIČEK schließt daraus, daß offenbar die Formeln (2) nicht richtig sein können und er leitet neue unter der Voraussetzung ab, daß der Energiesatz in der oben angegebenen Form in jedem Fall erfüllt wird. Die wesentliche Änderung erfährt dabei der Durchlässigkeitskoeffizient  $t_{23}$ , in dessen Zähler nach VÁŠIČEK nicht mehr der komplexe Brechungsindex  $n_2 = n_2 - ik$ , sondern nur mehr dessen Realteil  $n_2$  steht. Bedenklich bei diesem Vorgehen muß stimmen, daß die Maxwell'schen Gleichungen für ebene Wellen auf die Formeln (2) und nicht auf die von VÁŠIČEK postulierten führen, doch ist die Erfüllung des Energiesatzes ein mindestens ebenso starkes physikalisches Erfordernis.

Die Aufklärung des hier skizzierten Problems gaben BORN und LADENBURG<sup>8</sup> im Jahre 1911 und ihre Ausführungen seien, da es sich um eine interessante, grundsätzliche Frage handelt, kurz nachgezeichnet.

Betrachtet werde eine Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2, die der Allgemeinheit und der Symmetrie der sich ergebenden Formeln wegen beide absorbierend seien. Das Licht falle in der  $z$ -Richtung vom Medium 1 her senkrecht auf die Grenzfläche ( $z=0$ ), mit dem  $\mathfrak{E}$ -Vektor in  $x$ -Richtung. Dann ergeben sich aus den Maxwell'schen Gleichungen (zusammen mit den Grenzbedingungen) folgende  $\mathfrak{E}$ - und  $\mathfrak{H}$ -Vektoren für das einfallende ( $e$ ), reflektierte ( $r$ ) und durchgehende ( $d$ ) Licht:

$$\mathfrak{E}_1^e = \mathfrak{E}_{01}^e e^{i(\omega t - \mathfrak{I}^{(1)} z)}$$

$$\text{Re}(\mathfrak{E}_1^e) = e^{-k_0 k_1 z} \cos(\omega t - n_1 k_0 z)$$

$$\mathfrak{E}_1^r = \mathfrak{E}_{01}^r e^{i(\omega t + \mathfrak{I}^{(1)} z)} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \mathfrak{E}_{01}^e e^{i(\omega t + \mathfrak{I}^{(1)} z)} = |r_{12}| e^{i\delta_r} \mathfrak{E}_{01}^e e^{i(\omega t + \mathfrak{I}^{(1)} z)}$$

$$\text{Re}(\mathfrak{E}_1^r) = |r_{12}| e^{k_0 k_1 z} \cos(\omega t + n_1 k_0 z + \delta_r)$$

$$\mathfrak{E}_2^d = \mathfrak{E}_{02}^d e^{i(\omega t - \mathfrak{I}^{(2)} z)} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \mathfrak{E}_{01}^e e^{i(\omega t - \mathfrak{I}^{(2)} z)} = |t_{12}| e^{i\delta_d} \mathfrak{E}_{01}^e e^{i(\omega t - \mathfrak{I}^{(2)} z)}$$

$$\text{Re}(\mathfrak{E}_2^d) = |t_{12}| e^{-k_0 k_2 z} \cos(\omega t - n_2 k_0 z + \delta_d)$$

$$\mathfrak{H}_1^e = \frac{\mathfrak{I}^{(1)}}{k_0} \mathfrak{E}_1^e = n_1 \mathfrak{E}_1^e = N_1 e^{i\delta_1} \mathfrak{E}_1^e$$

$$\text{Re}(\mathfrak{H}_1^e) = N_1 e^{-k_0 k_1 z} \cos(\omega t - n_1 k_0 z + \delta_1)$$

$$\mathfrak{H}_1^r = -n_1 \mathfrak{E}_1^r = -N_1 e^{i\delta_1} \mathfrak{E}_1^r$$

$$\text{Re}(\mathfrak{H}_1^r) = -N_1 |r_{12}| e^{k_0 k_1 z} \cos(\omega t + n_1 k_0 z + \delta_1 + \delta_r)$$

$$\mathfrak{H}_2^d = n_2 \mathfrak{E}_2^d = N_2 e^{i\delta_2} \mathfrak{E}_2^d$$

$$\text{Re}(\mathfrak{H}_2^d) = N_2 |t_{12}| e^{-k_0 k_2 z} \cos(\omega t - n_2 k_0 z + \delta_d + \delta_2).$$

<sup>8</sup> BORN, M., u. R. LADENBURG: Phys. Z. **12**, 198 (1911).

Hierbei ist:

$$\mathfrak{E}^{e,r,d} = \{E^{e,r,d}, 0, 0\}, \quad \mathfrak{E}_{01}^e = \{1, 0, 0\}, \quad \mathfrak{H}^{e,r,d} = \{0, H^{e,r,d}, 0\};$$

$$\mathfrak{k}^{(\mu)} = k_0 n_\mu = \frac{2\pi}{\lambda} (n_\mu - i k_\mu), \quad \mu = 1, 2;$$

$$|r_{12}| \cos \delta_r = \frac{n_1^2 + k_1^2 - n_2^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}; \quad |t_{12}| \cos \delta_d = \frac{2(n_1^2 + k_1^2 \cdot n_1 n_2 + k_1 k_2)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2};$$

$$|r_{12}| \sin \delta_r = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}; \quad |t_{12}| \sin \delta_d = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2};$$

$$N_\mu \cos \delta_\mu = n_\mu, \quad N_\mu \sin \delta_\mu = -k_\mu, \quad \mu = 1, 2.$$

Will man daraus die Lichtintensitäten auf beiden Seiten der Grenzfläche bestimmen, so hat man die zeitlichen Mittelwerte der entsprechenden Poynting-Vektoren zu bilden, wobei in den Vektorprodukten in bekannter Weise nur die Realteile der  $\mathfrak{E}$ - und  $\mathfrak{H}$ -Vektoren zu nehmen sind. Für das Medium 2 erhält man auf diese Weise den geläufigen Ausdruck für die Intensität des durchgehenden Lichts:

$$S_2 = \frac{c}{4\pi} [\overline{\text{Re}(\mathfrak{E}_2^d)}, \overline{\text{Re}(\mathfrak{H}_2^d)}] = \frac{c}{8\pi} n_2 |t_{12}|^2 e^{-2k_0 k_2 z} = I_d.$$

Für das Medium 1 aber — und hier ist der Ursprung für die von VAŠIČEK aufgezeigte vermeintliche Unstimmigkeit — hat man zu setzen:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{c}{4\pi} [\overline{\text{Re}(\mathfrak{E}_1^e + \mathfrak{E}_1^r)}, \overline{\text{Re}(\mathfrak{H}_1^e + \mathfrak{H}_1^r)}] \\ &= \frac{c}{4\pi} \{ [\overline{\text{Re}(\mathfrak{E}_1^e)}, \overline{\text{Re}(\mathfrak{H}_1^e)}] + [\overline{\text{Re}(\mathfrak{E}_1^r)}, \overline{\text{Re}(\mathfrak{H}_1^r)}] + [\overline{\text{Re}(\mathfrak{E}_1^r)}, \overline{\text{Re}(\mathfrak{H}_1^e)}] + \\ &\quad + [\overline{\text{Re}(\mathfrak{E}_1^e)}, \overline{\text{Re}(\mathfrak{H}_1^r)}] \}. \end{aligned}$$

Während die ersten beiden Glieder dieses Ausdrucks die bekannten Formeln für einfallende ( $I_e$ ) und reflektierte Intensität ( $I_r$ ) darstellen, beschreiben die letzten beiden eine interferenzähnliche Wechselwirkung ( $I_{er}$ ) zwischen einfallender und reflektierter Welle, die nur dann verschwindet, wenn das Medium, aus dem das Licht einfällt, nicht absorbierend ist (d.h.  $k_1 = 0$  in unserem Fall). Denn setzt man die  $\mathfrak{E}$ - und  $\mathfrak{H}$ -Vektoren ein, so kommt:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{c}{4\pi} \left\{ \frac{1}{2} n_1 e^{-2k_0 k_1 z} - \frac{1}{2} n_1 |r_{12}|^2 e^{2k_0 k_1 z} - |r_{12}| \cdot k_1 \sin(2n_1 k_0 z + \delta_r) \sin \delta_1 \right\} \\ &= I_e - I_r - I_{er} \quad (\text{falls } z = 0). \end{aligned}$$

An der Grenze  $z = 0$  ist, wie man leicht nachrechnet,  $S_1^0 = S_2^0$ .

Der Energiesatz für die Grenzfläche ist daher in allgemeiner Form so zu schreiben:

$$I_e = I_r + I_d + I_{e_r}. \quad (4')$$

Mit dieser um das Wechselwirkungsglied  $I_{e_r}$  korrigierten Energiebilanz sind unsere Ausgangsgleichungen (1) und (2) in vollem Einklang<sup>\*</sup>.

### Das Näherungsverfahren für dünne Schichten

SCHOPPER<sup>3</sup> leitet aus den Formeln (3) ein graphisches Näherungsverfahren für sehr dünne Schichten ( $\eta^2 \ll 1$ ) ab. Dazu bringt er die Formeln zunächst einmal in eine symmetrische Form bezüglich  $\eta$ :

$$\left. \begin{aligned} A_{11} e^{i \varepsilon_{11}} &= \frac{r_{12} e^{i n_2 \eta} + r_{23} e^{-i n_2 \eta}}{e^{i n_2 \eta} + r_{12} r_{23} e^{-i n_2 \eta}} \\ A_{33} e^{i \varepsilon_{33}} &= \frac{r_{23} e^{i n_2 \eta} + r_{12} e^{-i n_2 \eta}}{e^{i n_2 \eta} + r_{12} r_{23} e^{-i n_2 \eta}} e^{2 i n_3 \eta} \\ A_{13} e^{i \varepsilon_{13}} &= \frac{t_{12} t_{23}}{e^{i n_2 \eta} + r_{12} r_{23} e^{-i n_2 \eta}} e^{i n_3 \eta} \end{aligned} \right\} \quad (3')$$

Dann werden die  $\varepsilon$ -Funktionen nach Potenzen von  $\eta$  entwickelt und die Reihen nach dem linearen Glied abgebrochen. Das ergibt:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \mathfrak{A}_{11} &= A_{11} \cos \varepsilon_{11} + i A_{11} \sin \varepsilon_{11} \\ &= \frac{n_1 - n_3 - 2\eta n_2 k + i\eta(n_1 n_3 - n_2^2 + k^2)}{n_1 + n_3 + 2\eta n_2 k + i\eta(n_1 n_3 + n_2^2 - k^2)} \\ \text{b) } \mathfrak{A}_{33} &= A_{33} \cos \varepsilon_{33} + i A_{33} \sin \varepsilon_{33} \\ &= - \frac{n_3 - n_1 - 2\eta n_2 k + i\eta(n_1 n_3 - n_2^2 + k^2)}{n_3 + n_1 + 2\eta n_2 k + i\eta(n_1 n_3 + n_2^2 - k^2)} (1 + 2 i n_3 \eta) \\ \text{c) } \mathfrak{A}_{13} &= A_{13} \cos \varepsilon_{13} + i A_{13} \sin \varepsilon_{13} \\ &= \frac{2 n_1}{n_1 + n_3 + 2\eta n_2 k + i\eta(n_1 n_3 + n_2^2 - k^2)} (1 + i n_3 \eta) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Jede der komplexen Gln. (5) liefert zwei Gleichungen für  $\eta$ , insgesamt also sechs Gleichungen. Setzt man die beiden Ausdrücke für  $\eta$ , wie man

<sup>\*</sup> *Anmerkung bei der Korrektur.* Wie uns Professor VAŠIČEK inzwischen mitteilte, hält er an seinen modifizierten Formeln (2) (s. oben) fest, da sie außer dem Energiesatz auch dem Prinzip der Reversibilität (STOKES) genügen. Doch halten wir letztere Forderung nicht für zwingend; sie ist z.B. für die Grenze Metall—Dielektrikum nicht erfüllt. Vgl. hierzu die uns erst jetzt bekannt gewordene Arbeit von Z. KNITTL, Czech. J. Phys. **9**, 133 (1959).



sie aus jeder der drei Gln. (5 a), (5 b) und (5 c) erhält, einander gleich, so kommt man zu drei Beziehungen zwischen den Unbekannten  $n_2$  und  $k$ , die linear in den Kombinationen  $x = k^2 - n_2^2$  und  $y = n_2 k$  sind und sich daher durch Gerade darstellen lassen. In Achsenabschnittsform lauten diese Geraden:

$$\left. \begin{aligned} x_0^{(11)} &= n_1 n_3 \frac{(n_1 + n_3) A_{11}^2 + (n_1 - n_3) - 2 n_1 A_{11} \cos \varepsilon_{11}}{(n_1 + n_3) A_{11}^2 - (n_1 - n_3) + 2 n_3 A_{11} \cos \varepsilon_{11}} \\ y_0^{(11)} &= n_3 \frac{(n_1 + n_3) A_{11}^2 + (n_1 - n_3) - 2 n_1 A_{11} \cos \varepsilon_{11}}{4 A_{11} \sin \varepsilon_{11}} \\ x_0^{(33)} &= n_1 n_3 \frac{(n_1 + n_3) A_{33}^2 + (n_1 - n_3) - 2 n_1 A_{33} \cos \varepsilon_{33} - 2 \frac{n_3}{n_1} [n_1 - n_3 - (n_3 + n_1) A_{33} \cos \varepsilon_{33}]}{(n_1 + n_3) A_{33}^2 + (n_1 - n_3) - 2 n_1 A_{33} \cos \varepsilon_{33}} \\ y_0^{(33)} &= n_1 \frac{(n_1 + n_3) A_{33}^2 + (n_1 - n_3) - 2 n_1 A_{33} \cos \varepsilon_{33} - 2 \frac{n_3}{n_1} [n_1 - n_3 - (n_3 + n_1) A_{33} \cos \varepsilon_{33}]}{-4 A_{33} \sin \varepsilon_{33}} \\ x_0^{(13)} &= n_1 n_3 \frac{(n_1 + n_3) A_{13}^2 - 2 (2 n_1 + n_3) A_{13} \cos \varepsilon_{13} + 4 n_1}{(n_1 + n_3) A_{13}^2 - 2 n_1 A_{13} \cos \varepsilon_{13}} \\ y_0^{(13)} &= n_3 \frac{(n_1 + n_3) A_{13}^2 - 2 (2 n_1 + n_3) A_{13} \cos \varepsilon_{13} + 4 n_1}{4 A_{13} \sin \varepsilon_{13}} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Es ist erwähnenswert, daß man, um zu diesen Geradengleichungen zu gelangen, von den Ausgangsformeln in der symmetrischen Form (3') auszugehen hat. Die analoge, in  $\eta$  lineare Näherung von (3) führt zu Ausdrücken  $\mathfrak{U}_{11}$ ,  $\mathfrak{U}_{33}$ ,  $\mathfrak{U}_{13}$ , in denen nach Eliminierung von  $\eta$  die Unbekannten  $n_2$  und  $k$  nicht allein in den Kombinationen  $x = k^2 - n_2^2$  und  $y = n_2 k$  vorkommen,  $n_2$  tritt darin vielmehr noch in anderen linearen Ausdrücken auf. Eine Geradendarstellung wie in (6) ist somit nicht mehr möglich.

Da auf der rechten Seite der Gln. (6) nur meßbare oder bekannte Größen stehen, lassen sich die drei Geraden aufzeichnen. Aus ihrem Schnittpunkt gewinnt SCHOPPER das Wertepaar  $k^2 - n_2^2$  und  $n_2 k$  der betreffenden Schicht und daraus unmittelbar die optischen Konstanten  $n_2$  und  $k$ . Die Schichtdicke  $d$  errechnet sich aus den nach  $\eta = \frac{2\pi}{\lambda} d$  aufgelösten Gln. (5).

Voraussetzung dafür, daß dieses „Dreigeradenverfahren“<sup>9</sup> angewendet werden kann, ist natürlich, daß überhaupt ein Schnittpunkt der drei Geraden existiert.

Die auf der rechten Seite von (6) stehenden Meßwerte  $A$  und  $\varepsilon$  lassen sich mit Hilfe von (5) durch die Größen  $n_2$  und  $k$  wieder ersetzen, wenn

<sup>9</sup> WOLTER, H.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV, S. 528ff., 536. 1956.

man die Ausdrücke (5) in Real- und Imaginärteile zerlegt, wobei ebenfalls nur in  $\eta$  lineare Glieder berücksichtigt werden. Das führt auf:

$$\left. \begin{aligned} \text{a)} \quad \mathfrak{U}_{11} &= A_{11} \cos \varepsilon_{11} + i A_{11} \sin \varepsilon_{11} \\ &= \frac{n_1^2 - n_3^2 - 4n_3 \eta n_2 k + 2i n_1 \eta (k^2 - n_2^2 + n_3^2)}{(n_1 + n_3)(n_1 + n_3 + 4\eta n_2 k)} \\ \text{b)} \quad \mathfrak{U}_{33} &= A_{33} \cos \varepsilon_{33} + i A_{33} \sin \varepsilon_{33} \\ &= \frac{n_1^2 - n_3^2 + 4n_1 \eta n_2 k - 2i n_3 \eta (k^2 - n_2^2 + n_3^2)}{(n_1 + n_3)(n_1 + n_3 + 4\eta n_2 k)} \\ \text{c)} \quad \mathfrak{U}_{13} &= A_{13} \cos \varepsilon_{13} + i A_{13} \sin \varepsilon_{13} \\ &= 2n_1 \frac{n_1 + n_3 + 2\eta n_2 k + i \eta (k^2 - n_2^2 + n_3^2)}{(n_1 + n_3)(n_1 + n_3 + 4\eta n_2 k)}, \end{aligned} \right\} \quad (5')$$

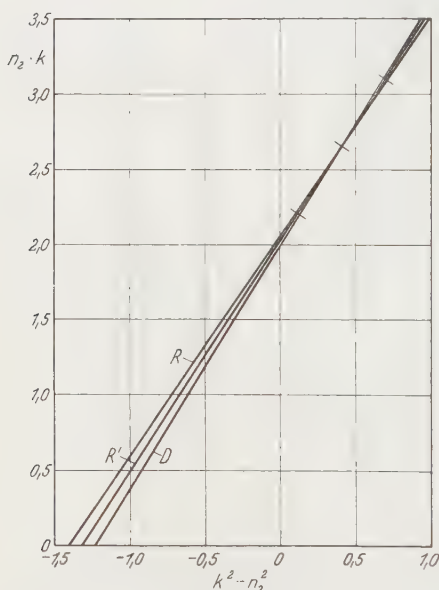


Fig. 2. Graphische Bestimmung des Schnittpunkts von drei Näherungsgeraden (aus SCHOPPER<sup>3</sup>, Fig. 1). Nach der Theorie müßten die drei Geraden identisch sein

und damit ergeben sich die Achsenabschnitte und die Steigungen der drei Geraden zu:

$$\left. \begin{aligned} x_0^{(11)} &= x_0^{(33)} = x_0^{(13)} = -n^2 \\ \left( \frac{y_0}{x_0} \right)_{11} &= \left( \frac{y_0}{x_0} \right)_{33} = \left( \frac{y_0}{x_0} \right)_{13} \\ &= -\frac{n_2 k}{k^2 - n_2^2 - n_3^2} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Das bedeutet aber, daß die drei Geraden (6) identisch sind, ein Schnittpunkt existiert überhaupt nicht. Dieses Ergebnis erhält man auch, wenn man an Stelle unserer Gln. (5') die Gln. (7) aus SCHOPPERS Arbeit<sup>3</sup> heranzieht.

Daß SCHOPPERS experimentelle Geraden doch nicht zusammenfallen, ist auf die begrenzte Meßgenauigkeit und die vernachlässigten höheren Glieder in  $\eta$

zurückzuführen. Immerhin zeigt Fig. 1 in SCHOPPERS Arbeit<sup>3</sup> (vgl. unsere Fig. 2), daß die Geraden dieses Beispiels nahezu parallel laufen.

### Einfluß der höheren Glieder

Nach derselben Fig. 1 des Schopperschen Beispiels schneiden die Geraden die Abszisse in Punkten, die von dem nach (7) geforderten Wert  $x_0 = -n_3^2 = -1$  stärker abweichen, als es nach den angegebenen

Meßfehlern verständlich ist. Abweichungen in derselben Richtung und von nahezu derselben Größe für  $x_0$  zeigen auch die übrigen von SCHOPPER aufgeführten Meßbeispiele.

Wir zeigen für die Größe  $\mathfrak{A}_{33}$ , daß diese Abweichung auf den Einfluß höherer Glieder in  $\eta$  zurückzuführen ist, daß es also auch bei sehr dünnen Schichten nicht ohne weiteres zulässig ist, quadratische Glieder zu vernachlässigen [ein Hinweis darauf ist bereits die Notwendigkeit, von (3') an Stelle von (3) zuzugehen, um zu den Geradengleichungen (6) zu kommen]. Die Geradengleichung (6b) erhielten wir nach SCHOPPER aus der Näherungsgleichung (5b), bei der wir auf der rechten Seite den Faktor  $e^{2in_3\eta}$  in  $(1 + 2in_3\eta)$  entwickelten. Nimmt man diesen Faktor als  $e^{-2in_3\eta}$  auf die linke Gleichungsseite und entwickelt ihn als  $(1 - 2in_3\eta)$ , so erhält man eine Ausgangsgleichung (5''b), die sich von (5b) nur in quadratischen und höheren Gliedern in  $\eta$  unterscheidet:

$$b) \quad \left. \begin{aligned} & A_{33}(1 - 2in_3\eta)(\cos \varepsilon_{33} + i \sin \varepsilon_{33}) \\ &= - \frac{n_3 - n_1 - 2\eta n_2 k + i\eta(n_1 n_3 - n_2^2 + k^2)}{n_3 + n_1 + 2\eta n_2 k + i\eta(n_1 n_3 + n_2^2 - k^2)} \end{aligned} \right\} (5'')$$

Die zu (6b) analoge Achsenabschnittsform (jetzt mit  $x'_0, y'_0$  bezeichnet), lautet:

$$b) \quad \left. \begin{aligned} x'_{0(33)} &= n_3 \frac{(n_1 + 2n_3)(n_1 + n_3)A_{33}^2 - 2(n_1^2 + n_1 n_3 - n_3^2)A_{33} \cos \varepsilon_{33} + n_1(n_1 - n_3)}{-(n_1 + n_3)A_{33}^2 + 2n_1 A_{33} \cos \varepsilon_{33} - (n_1 - n_3)} \\ y'_{0(33)} &= \frac{(n_1 + 2n_3)(n_1 + n_3)A_{33}^2 - 2(n_1^2 + n_1 n_3 - n_3^2)A_{33} \cos \varepsilon_{33} + n_1(n_1 - n_3)}{4A_{33} \sin \varepsilon_{33}} \end{aligned} \right\} (6')$$

Ersetzt man die Größen  $A_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  nach (5'b), so sieht man, daß auch diese Gerade mit den andern identisch ist, daß also gilt:

$$\begin{aligned} x'_{0(33)} &= -n_3^2 \\ \left( \frac{y'_0}{x'_0} \right)_{33} &= - \frac{n_2 k}{k^2 - n_2^2 + n_3^2} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Meßwerte  $A_{33}$  und  $\varepsilon_{33}$  erhält man aber aus (6b) und (6'b) zwei ganz verschiedene Geraden. Fig. 3 zeigt das für SCHOPPERS Schicht 23.

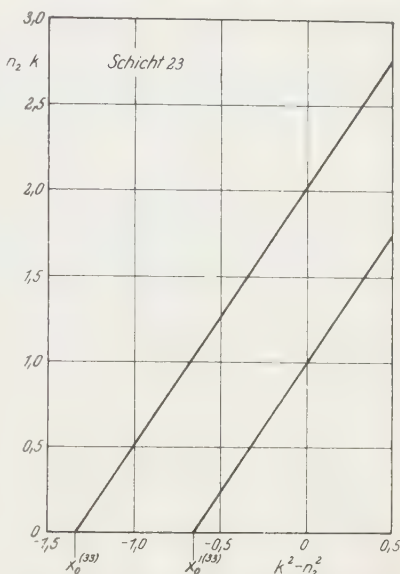


Fig. 3. Nach den zwei linearen Näherungsformeln (6b) und (6'b) mit denselben Meßwerten berechnete Geraden. Theoretisch müßten beide die Abszisse bei  $-1,0$  schneiden. Folge der vernachlässigten höheren Glieder in  $\eta$

Die Gerade (6'b) ist streng parallel zur Geraden (6b), wie aus den Formeln (6) folgt. Aus diesen ergibt sich auch:

$$\frac{1}{2} (x_0^{(33)} + x_0'^{(33)}) = -n_3^2.$$

Das bedeutet aber, daß beide Geraden symmetrisch zum theoretisch [nach (7)] geforderten Wert  $x_0 = -n_3^2 = -1$  die  $x$ -Achse schneiden.

### Zusammenhang mit Wolters Identität

Das Zusammenfallen der drei Schopperschen Geraden läßt sich auch zeigen, wenn man die allgemeine komplexe Identität nach WOLTER<sup>4</sup>, die für sehr dünne Schichten erfüllt sein muß, heranzieht. Mit unserer Bezeichnungsweise schreibt sich die Woltersche Identität für senkrechten Einfall und die Permeabilität  $\mu = 1$ :

$$\mathfrak{U}_{11} + \mathfrak{U}_{33} = \mathfrak{U}_{13} \left( 1 - \frac{n_3}{n_1} \right),$$

oder, aufgespalten wie die Gln. (2.20a, b) bei WOLTER:

$$\mathfrak{U}_{11} = \mathfrak{U}_{13} - 1$$

$$\mathfrak{U}_{33} = 1 - \frac{n_3}{n_1} \mathfrak{U}_{13}.$$

Diese Beziehungen ermöglichen es, sämtliche Achsenabschnitte der drei Geraden (6) durch dieselbe Meßgröße, etwa  $\mathfrak{U}_{13}$ , auszudrücken. Tut man das, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} x_0^{(11)} = x_0^{(33)} = x_0^{(13)} &= n_1 n_3 \frac{(n_1 + n_3) A_{13}^2 - 2(2n_1 + n_3) A_{13} \cos \varepsilon_{13} + 4n_1}{(n_1 + n_3) A_{13}^2 - 2n_1 A_{13} \cos \varepsilon_{13}} \\ y_0^{(11)} = y_0^{(33)} = y_0^{(13)} &= n_3 \frac{(n_1 + n_3) A_{13}^2 - 2(2n_1 + n_3) A_{13} \cos \varepsilon_{13} + 4n_1}{4 A_{13} \sin \varepsilon_{13}} \end{aligned} \right\} \quad (7')$$

Das bedeutet wieder, daß die drei Gleichungspaare (6) ein und dieselbe Gerade darstellen.

Wir wollen nunmehr umgekehrt vorgehen und die Frage stellen, welche Beziehungen zwischen den Amplituden und Phasen aus der Identität der Schopperschen Geraden folgen.

Dazu haben wir in den Gln. (6) je zwei Koordinatenpaare einander gleichzusetzen, etwa  $x_0^{(11)} = x_0^{(13)}$ , und  $y_0^{(11)} = y_0^{(13)}$ . Hieraus gewinnt man nach längerer Umrechnung die beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } & y_3(x_1(n_1 + n_3) + (n_3 - n_1)) = y_1((x_3 - 1)(n_1 + n_3) + (n_3 - n_1)) \\ \text{b) } & (x_1 - (x_3 - 1))((x_3 - 1)(n_1 + n_3) - (n_1 - n_3)) \times \\ & \times (y_1^2(n_1 + n_3)^2 + (x_1(n_1 + n_3) + (n_3 - n_1))^2) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Dabei haben wir die Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}x_1 &= A_{11} \cos \varepsilon_{11}; & x_3 &= A_{13} \cos \varepsilon_{13}; \\y_1 &= A_{11} \sin \varepsilon_{11}; & y_3 &= A_{13} \sin \varepsilon_{13}.\end{aligned}$$

Aus (8b) folgt als einzig physikalisch sinnvolle Beziehung  $x_1 = x_3 = 1$ , und damit sofort aus (8a)  $y_1 = y_3$ . Diese beiden Beziehungen lassen sich zu der komplexen Gleichung zusammenfassen:

$$\mathfrak{U}_{11} = \mathfrak{U}_{13} - 1.$$

Das stellt aber genau die erste Gleichung der aufgespaltenen Wolterschen Identität dar (s. oben). Entsprechend folgt aus  $x_0^{(33)} = x_0^{(13)}$  und  $y_0^{(33)} = y_0^{(13)}$  die zweite Identitätsgleichung.

Nach diesem Ergebnis können wir jetzt sagen, daß das Bestehen der komplexen Wolterschen Identität für dünne Schichten genau dasselbe besagt wie das von uns festgestellte Zusammenfallen der Schopperschen Geraden.

### Die strenge Formel

Die Gln. (3) lassen sich, wie SCHOPPER gezeigt hat<sup>10</sup>, nach dem Eliminieren der Schichtdicke streng nach den Unbekannten  $n_2$  und  $k$  auflösen. Man erhält so:

$$\left. \begin{aligned}n_2^2 - k^2 - i \cdot 2n_2 k \\= n_1 n_3 \cdot \frac{n_1 A_{33} e^{i\varepsilon_{23}} (1 - A_{11} e^{i\varepsilon_{11}})^2 + \frac{n_3}{n_1} A_{13}^2 e^{2i\varepsilon_{13}} [n_3 - n_1 (1 - A_{11} e^{i\varepsilon_{11}})]}{n_3 A_{33} e^{i\varepsilon_{23}} (1 + A_{11} e^{i\varepsilon_{11}})^2 - \frac{n_3}{n_1} A_{13}^2 e^{2i\varepsilon_{13}} [n_1 - n_3 (1 + A_{11} e^{i\varepsilon_{11}})]}\end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Auf der rechten Seite stehen dabei wieder nur meßbare oder bekannte Größen. Der Auswertung der Gleichung für sehr dünne Schichten ist aber eine Grenze gesetzt, die „sich darin äußert, daß mit abnehmender Schichtdicke sowohl der Zähler als auch der Nenner von (9) innerhalb der Meßfehler Null wird“. Diese Aussage von SCHOPPER<sup>10</sup> können wir noch etwas näher beleuchten, wenn wir in (9) die Meßwerte in Zähler und Nenner wieder mittels der Ausgangsgleichungen (3) durch die Unbekannten und die Schichtdicke ersetzen. Die ganze Gleichung stellt dann zwar eine Identität dar, Zähler und Nenner für sich allein betrachtet lassen sich aber dazu verwenden, Auskunft über Einfluß und Wirkung der Meßfehler zu geben. Entwickelt man Zähler und Nenner getrennt in Potenzreihen von  $\eta$ , also der Schichtdicke, so erkennt man leicht, daß beide in nullter und erster Näherung exakt verschwinden. Wir ersehen daraus in Strenge, daß für sehr dünne Schichten eine Näherung, die nur lineare Glieder in  $\eta$  berücksichtigt, nicht zum Ziel führen kann.

<sup>10</sup> SCHOPPER, H.: Z. Physik **131**, 215 (1952).

Schreibt man die Gl. (9) in der Form

$$\frac{n_2^2}{n_1 n_3} = \frac{Z + i Z'}{N + i N'} \quad (9)$$

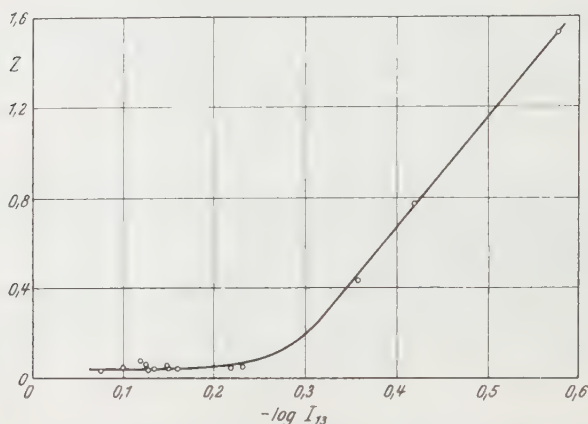


Fig. 4. Der Realteil  $Z$  des Zählers der strengen Formel für  $n_2^2/n_1 n_3$  nimmt mit der Schichtdicke, die monoton mit  $-\log I_{13}$  geht, steil ab.  $I_{13}$  = durchgehende Intensität

und berechnet man mit den von SCHOPPER angegebenen Meßwerten die Größen  $Z$ ,  $Z'$ ,  $N$ ,  $N'$ , so zeigen sie alle einen Verlauf, der dem für  $Z$

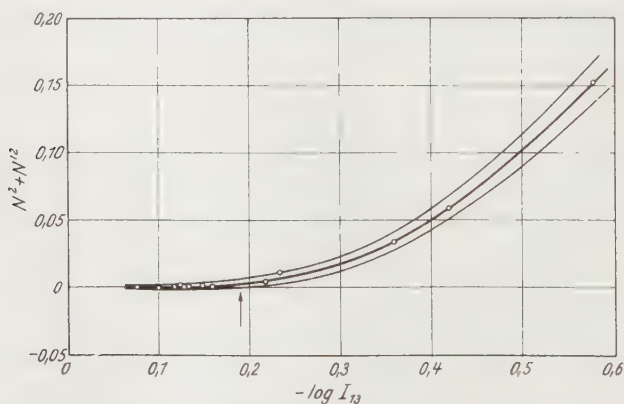


Fig. 5. Die Anwendbarkeit der strengen Formel für  $n_2^2/n_1 n_3$  hört auf, wenn deren entsprechend den Meßfehlern verbreiteter Nenner  $N^2 + N'^2$  die Abszisse unterschreitet (Pfeil).  $-\log I_{13}$  = Maß für die Schichtdicke,  $I_{13}$  = durchgehende Intensität

in Fig. 4 dargestellten ähnlich ist. Als Abszisse ist in dieser Darstellung nicht die unbekannte Schichtdicke, sondern der negative Logarithmus der von der Schicht durchgelassenen Intensität,  $-\log I_{13}$ , aufgetragen, der sicher monoton mit der Schichtdicke wächst. Die Kurven spiegeln



das mindestens quadratische Verschwinden mit abnehmender Schichtdicke wider.

Trennung von (9') in Real- und Imaginärteil führt auf:

$$\frac{n_2^2}{n_1 n_3} = \frac{ZN + Z'N' + i(Z'N - ZN')}{N^2 + N'^2} \quad (9'')$$

Eine sinnvolle Auswertung dieser Gleichung ist natürlich nur so Inage möglich, als der Nenner innerhalb der Meßfehler nicht verschwindet. In Fig. 5 ist daher  $N^2 + N'^2$ , aus SCHOPPERs Meßergebnissen berechnet, wieder als Funktion von  $-\log I_{13}$  aufgetragen. Die Kurve ist infolge der Meßfehler, die  $1,5^\circ$  für die Phasen und 0,5 % für die Intensitäten betragen, zu einem Band verbreitert. Dort wo das Band die Abszisse unterschreitet, liegt die äußerste, physikalisch sinnvolle Meßgrenze, die sich auf diese Weise aus experimentellen Daten ermitteln läßt. Sie ergibt sich durch Extrapolation von dickeren Schichten her im betrachteten Beispiel zu etwa  $100 \text{ \AA}$ , stimmt also mit der oben als rund  $55 \text{ \AA}$  gegebenen allgemeinen Abschätzung von WOLTER, der dabei eine größere Phasenmeßgenauigkeit annimmt, gut überein.

Die Verfasser danken auch an dieser Stelle Herrn Professor ROLLWAGEN für sein großes Entgegenkommen und stetes Interesse aufrichtig.

From the Department of Physics, University of Illinois, Urbana, Illinois USA

## A Method for Measuring Magnetic Fields in Superconductors\* \*\*

By

H. R. LEWIS\*\*\*, J. F. COCHRAN<sup>+</sup>, H. FRAUENFELDER,  
D. E. MAPOTHER and R. N. PEACOCK

With 2 Figures in the Text

(Received November 3, 1959)

Es wird eine Methode zur Messung magnetischer Felder im Innern von supraleitenden Substanzen beschrieben. Die Feldstärke  $H(x)$  an der Stelle  $x$  innerhalb eines Supraleiters wird dadurch bestimmt, daß man die Drehung der Winkelkorrelation einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade beobachtet. Das dabei benötigte radioaktive Isotop wird trägerfrei durch eine Verdampfungstechnik in die zu untersuchende Substanz eingebaut. Mit Hilfe dieser Methode wurde der Meissner-Effekt in Blei beobachtet. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten werden diskutiert.

### I. Introduction

The spatial variation of the magnetic field within a bulk superconductor in an external static magnetic field is very rapid at distances from the surface comparable with the "penetration depth", experimental values of which lie between  $10^{-6}$  and  $10^{-5}$  cm<sup>1,2</sup>. The curves in Fig. 1, given by PIPPARD<sup>3</sup>, illustrate the predictions of the London theory and of the Pippard non-local theory for a semi-infinite specimen, at the plane boundary of which a uniform external magnetic field has

\* This paper is based on a thesis by the first author submitted to the Graduate College of the University of Illinois in partial fulfillment of the Doctor of Philosophy Degree in Physics.

\*\* This research was supported by the United States Air Force through the Air Force Office of Scientific Research, Air Research and Development Command, under contract No. AF 18(603)–49. Reproduction in whole or in part is permitted for any purpose of the United States Government.

\*\*\* Present address: Institut für theoretische Physik, Universität Heidelberg; Heidelberg, Philosophenweg 16; Germany.

<sup>+</sup> Present address: Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology; Cambridge, Massachusetts; USA.

<sup>1</sup> SERIN, B., in: Encyclopedia of Physics, Vol. XV. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

<sup>2</sup> SHOENBERG, D.: Superconductivity, 2nd ed. Cambridge: University Press 1952.

<sup>3</sup> PIPPARD, A. B.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **216**, 547 (1953).

been applied. The predictions of the Bardeen-Cooper-Schrieffer theory are expected to be similar to those of the Pippard theory<sup>4</sup>.

While measurements of the (integral) penetration depth do not distinguish easily between the competing theories of superconductivity, determinations of the shape of the penetration function could be used as a sensitive test. However, such measurements would have to be quite accurate, as can be seen from Fig. 1, which shows two theoretical penetration functions for a semi-infinite specimen with a plane-boundary. The maximum value of the magnitude of the PIPPAARD negative field is only about 3 % of the applied field.

Conventional experiments on the magnetic properties of bulk superconductors involve space averages over distances large compared with the penetration depth. The present paper describes a nuclear technique which permits *local* measurements of the variation of the magnetic field within a bulk superconductor. The results reported here are not sufficient for determining the internal field distribution, but they show the expulsion of flux from samples below the critical temperature (Meissner effect).

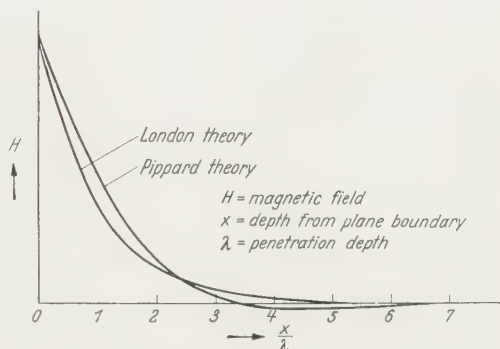


Fig. 1. Penetration functions for a semi-infinite specimen with a plane boundary

## II. The principle of the method

The influence of extranuclear fields on a nuclear directional correlation<sup>5-7</sup> forms the basis of the method to be described here. When a nucleus decays through successive emission of two gamma rays, for example, the direction of the second is related to that of the first. This directional correlation is due to the selection of a partially oriented sample of nuclei through the observation of the first gamma ray in a given direction. The angular distribution of the second gamma ray is fixed to the nuclear orientation and hence is related to the direction of the first gamma ray.

<sup>4</sup> BARDEEN, J., L. N. COOPER and J. R. SCHRIEFFER: Phys. Rev. **108**, 1175 (1958).

<sup>5</sup> FRAUENFELDER, H., in: Beta and Gamma Ray Spectroscopy (K. Siegbahn, ed.), Chapt. XIX(I). Amsterdam: North Holland Publishing Company 1955.

<sup>6</sup> STEFFEN, R. M.: Adv. Physics, Phil. Mag. Suppl. **4**, 293 (1955).

<sup>7</sup> HEER, E., and T. B. NOVEY, in: Solid State Physics (F. Seitz and D. Turnbull, eds.), Vol. 9. New York: Academic Press 1959.

In the absence of extranuclear fields, the directional correlation depends only on nuclear properties. If, however, one applies to the nucleus a magnetic field, then the nuclear magnetic moment precesses about the direction of the applied field in a manner analogous to the classical Larmor precession of a spinning magnetic dipole. It is this motion which perturbs the directional correlation. After the first gamma ray of the cascade is emitted, the magnetic moment of the intermediate nuclear state precesses about the field. Therefore, the angular distribution of the second gamma ray, with respect to the direction of emission of the first one, is rotated by the angle through which the nucleus has precessed. In many cases, this rotation can be observed experimentally by means of delayed coincidence techniques. The amount of rotation is proportional to the time between the emission of the two gamma rays to the  $g$ -factor of the intermediate nuclear state, and to the magnetic field which the nucleus experiences while it is in the intermediate state.

In order to measure the magnetic field in a superconductor, a suitable radioisotope is embedded in a superconductor at the desired depth. The rotation of the angular correlation pattern is then used to determine the magnetic field at the nuclear site. Although the method is straightforward, major difficulties are encountered in the preparation of usable specimens. For example, electric field gradients, when present, interact with the nuclear quadrupole moment and give rise to an annoying, unwanted perturbation of the nuclear directional correlation (see Discussion).

A specimen must consist of three layers: sandwiched between two layers of the superconductor is a suitable radioisotope. One of the two layers of the superconductor must be thick enough to have the properties of bulk material; the thickness of the other one determines the depth at which the measurement is taken. The number of radioisotope atoms required is much smaller than that in a monatomic layer of area equal to that of the source. If the radioisotope atoms are not at a uniform distance beneath the surface of the thin layer, a range of fields will influence the correlation, and some average field will be measured.

The requirements on the specimen surface imposed by the desire to measure the field at depths comparable with the penetration depth are common to all methods of checking the theoretical penetration laws. Any method chosen will necessitate detecting the magnetic influence of regions in the material which are at distances from the surface comparable with the penetration depth. In order to extract information about the fields near the surface in a straightforward manner, the surface must be smooth in comparison with distances of the order of the penetration depth and the uncertainty in an appropriate dimension of the specimen must be small compared with the penetration depth. In the case

of thin film experiments the appropriate dimension is the film thickness; in the case of the technique described here it is the depth at which the radioactive atoms are located.

The field in the specimen is determined by comparing two measurements. The specimen, in a cryostat, is oriented in a magnetic field so that the field is parallel to the surface under which the radioactive atoms are located. While the material is in the normal (non-superconducting) state ( $t > t_c$ ), the rotation of the correlation function is measured as a function of the external magnetic field. The internal and external fields are very nearly the same; the difference is due only to the normal diamagnetism of metals. This measurement determines the relation between the magnetic field at the nuclei and the rotation of the correlation function. (This is in effect a measurement of the  $g$ -factor of the intermediate nuclear state.) Then, with the same geometrical arrangement, the rotation is measured with a fixed external field while the material is superconducting ( $t < t_c$ ,  $H < H_c$ ). By comparing this rotation with the previous measurement, the desired magnetic field is found. Ideally, it is not necessary to perform the normal state measurement with each specimen.

One remark is in order here about the accuracy with which a magnetic field can be determined with this method. Provided specimens can be prepared reliably, the accuracy for a given radioisotope is limited by statistics. The following number gives an indication of the order of magnitude: with  $\text{In}^{111}$  as radioisotope, an accuracy of  $\pm 50$  gauss should be obtainable in less than one week of measuring time. In the present investigation however, the accuracy of the measurements was limited by problems of specimen preparation.

### III. Experimental procedure

**Specimen Preparation.** Lead was selected as the superconductor and  $\text{In}^{111}$  (daughter  $\text{Cd}^{111}$ ) as the radioisotope. The relatively high transition temperature of lead allows the use of correspondingly large external fields. This is important because the fractional accuracy with which the shape of the penetration function can be measured increases with the size of the usable external field.  $\text{In}^{111}$  is the only isotope with suitable nuclear properties and it forms a substitutional alloy of cubic symmetry with lead. The cubic symmetry is desirable in order to minimize the intermediate state quadrupole interaction.

The specimens used were films (most of them of thickness between  $\frac{1}{2} \times 10^{-3}$  cm and  $2 \times 10^{-3}$  cm) on glass substrates, deposited in vacuum by evaporation techniques. The vacuum system was constructed from glass.



In order to perform the various operations *in vacuo*, external permanent magnets were used to actuate nickel or iron armatures attached to the specimen backing and to shutters. Two specimen shapes were used: cylindrical shell and plane circular spot. The cylindrical films were deposited on drawn Pyrex tubes ( $\sim 0.1$  cm diameter,  $\sim 2$  cm long) which were rotated continuously during the evaporation to provide uniform deposition of the material. The plane films ( $\sim 1$  cm diameter) were deposited on thin microscope cover glass. The glass substrates were much smoother than the resulting film surfaces. The roughness of two glass surfaces like those used could not be resolved at magnification 25 000 with an electron microscope. Some foreign particles in the  $10^{-6}$  cm range or smaller were noted.

Lead contained in a vycor crucible (1.7 cm diameter and 20 cm long) was evaporated by heating its lower portion to temperatures in the range of  $1000^{\circ}\text{C}$  to  $1100^{\circ}\text{C}$ . The beam of atoms thus obtained had high flux and was uniform.

The radioactive  $\text{In}^{111}$  atoms were separated carrier free from the cyclotron target and then plated onto a foil of molybdenum or tungsten. The foil was placed in the bottom of a graphite or molybdenum crucible. The radioactivity was driven out of the crucible by heating foil and crucible from outside of the vacuum system by induction. The interior of the crucible was simply a cylindrical hole (0.3 cm diameter, 4 cm long).

In order to avoid large (but extraneous) effects due to induced currents during the experiment, it was necessary to cut the cylindrical films to make them singly connected. The isothermal transition from the superconducting to the normal phase was observed with one of the specimens before and after cutting by using a ballistic induction method. Before cutting, the transition extended over a magnetic field range equal to about 80% of the critical field. After cutting, the width of the transition was less than 1% of the critical field. The critical field was about 1% higher than that of DECKER's standard lead specimen<sup>8</sup>, which may have been caused by the unequal expansion coefficients of the lead film and of the glass substrate. LOCK<sup>9</sup> observed a dependence of the critical temperature on the relative expansion coefficients of evaporated thin films and their substrates but, nevertheless, observed no effect on his penetration depth measurements caused by the straining. There should be even less influence with the thick films used in the present work because the surface of interest is free and much farther from the film-substrate interface than in LOCK's case.

<sup>8</sup> DECKER, D. L., D. E. MAPOTHER and R. W. SHAW: Phys. Rev. **112**, 1888 (1959).

<sup>9</sup> LOCK, J. M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **208**, 391 (1951).

**Field Detection.** The radioisotope  $\text{In}^{111}$  decays by electron capture to  $\text{Cd}^{111}$ . The details of the  $\text{Cd}^{111}$  directional correlation can be found in articles by STEFFEN<sup>10</sup> and by STEFFEN and ZOBEL<sup>11</sup>.

The specimen, in a helium cryostat, was situated so that an external magnetic field could be applied parallel to its surface and directional correlation measurements were made in a plane perpendicular to the field. The gamma rays were detected with NaI(Tl) scintillation crystals and the associated electronic gear for recording coincidences between the two gamma rays was of the "fast-slow" type, similar to that used by STEFFEN, with coincidence resolving times of approximately  $80 \times 10^{-9}$  sec.

Two parameters of the correlation were measured: 1) the anisotropy,  $A$ , from which the existence of quadrupole interactions could be detected, and 2) a ratio,  $R$ , which measured the rotation of the correlation pattern caused by the magnetic field at the nuclear sites. The definitions of  $A$  and  $R$  are:

$$A = \frac{W(180^\circ, 0)}{W(90^\circ, 0)} \quad \text{and} \quad R = \frac{W(135^\circ, +|\vec{H}|)}{W(135^\circ, -|\vec{H}|)}.$$

$W(\Theta, \pm|\vec{H}|)$  is the measured rate of coincidence counts with an external field  $\vec{H}$  when the angle between the detector axes is  $\Theta$ ; the  $+$  sign means  $\vec{k}_2 \times \vec{k}_1 \cdot \vec{H} > 0$ , where  $\vec{k}_1$  and  $\vec{k}_2$  are the propagation vectors of the first and second gamma rays respectively, and the minus sign means  $\vec{k}_2 \times \vec{k}_1 \cdot \vec{H} < 0$ . The delay time generally used when  $R$  was measured was 300 millimicroseconds. During the measurement of  $R$  the geometry was not changed and the magnetic field was periodically reversed.

#### IV. Results

The results of the present experiment are displayed in Fig. 2. The field measured with the directional correlation method is plotted versus the externally applied magnetic field. The circles refer to a doubly connected specimen (i.e., a cylindrical specimen before cutting) and the squares to a singly connected specimen. In both instances, the radioactivity was far from the surface compared with the penetration depth; the dashed curve represents the perfect Meissner effect to be expected with an ideal superconductor. The important feature of Fig. 2 is that a definite difference in the magnetic properties above and below the

<sup>10</sup> STEFFEN, R.M.: Phys. Rev. **103**, 116 (1956).

<sup>11</sup> STEFFEN, R.M., and W. ZOBEL: Phys. Rev. **103**, 126 (1956).

critical field, consistent with the Meissner effect, was detected with this method of measurement.

The data for the singly connected specimen require no further discussion. The doubly connected specimen, however, deserves one additional remark:

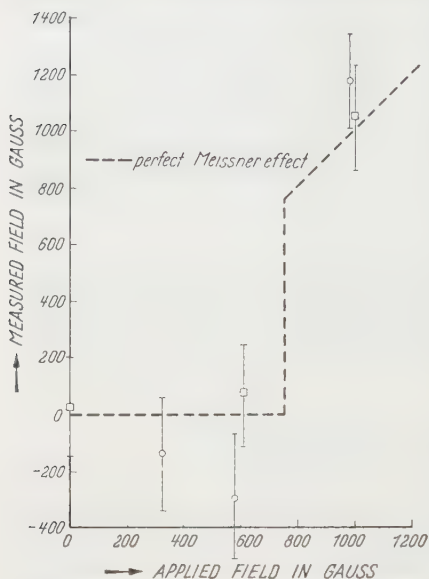


Fig. 2. Magnetic field measured deep inside a lead superconductor (Meissner effect). The dotted curve represents perfect Meissner effect. The circles are the experimental points for a doubly connected specimen, the squares those for a singly connected specimen

the circles show a field direction opposite to that of the applied field for  $H < H_c$ . This apparent negative field may be simply a statistical fluctuation. It is possible, however, that this effect resulted from persistent currents induced in the cylinder, which, by virtue of its geometry, experiences a rather broad and complicated intermediate state in a uniform axial applied field. Ballistic induction measurements on the same specimen confirmed that magnetic flux penetrated the cylinder over a large range of field and suggested the expedient of cutting the cylinder to avoid persistent currents. It is still not clear how persistent currents could give a measurable field opposed to the applied field\*.

In view of the complexity of the intermediate state in the cylindrical specimen and the limited precision of the observations, definite conclusions are not justified.

## V. Discussion

A successful experimental application of the method described for measuring magnetic fields in superconductors is very difficult because of the problems of eliminating the influence of quadrupole interactions and of achieving a satisfactorily smooth specimen surface.

The influence of electric field gradients on the gamma-gamma directional correlation, through their interaction with the electric

\* It is well known that the field inside the cylinder due to the persistent currents alone is opposed to the applied field. However, the total field to which the radioactive nuclei presumably respond is the sum of this contribution and the externally applied field. It is conceivable that a radial field component could arise in the intermediate state which would confuse the interpretation of the angular correlation data.

quadrupole moment of the intermediate nuclear state, remains a serious problem with this method of measuring fields. Even when there are no quadrupole interactions, field measurements which are accurate enough to be useful are very time consuming. Experiments become even more difficult in the presence of strong quadrupole interactions and the amount of information which can be obtained from a given radioactive specimen decreases rapidly with the degree of quadrupole perturbation of the correlation.

The directional correlation apparatus is best regarded as a magnetometer which is calibrated in the normal state of the superconductive substance and used in the superconducting state. Both the sensitivity of the magnetometer, i.e., the change in  $R$  per gauss, and the calibration, i.e., the measurement of  $R$  in the normal state as a function of field, depend on the strength and nature of the quadrupole interaction. The sensitivity of the magnetometer decreases with the magnitude of the quadrupole perturbation. The accuracy of the calibration with a given amount of radioactivity depends on the sensitivity while the number of specimens for which the calibration is valid depends on how consistently specimens can be prepared with the *same* quadrupole interactions. One calibration is adequate if the quadrupole interactions are the same in every specimen. If they vary from one to another, then the calibration must be repeated with each. The nonexistence of quadrupole interactions can be established rather quickly. However, the verification that a non-zero interaction is the same as that of a previous calibration is very wasteful.

Lead was chosen as the superconducting material because it forms a substitutional alloy of cubic symmetry with indium. It was hoped that a large fraction of the indium atoms could be located at cubically symmetric sites, and that no disturbing quadrupole field would then exist at the indium nuclei. The meagerness of the results reported in the present paper is due in large part to the fact that the preparation of sources with small quadrupole interaction turned out to be very difficult. The following discussion considers the problems, and describes the efforts made to overcome them.

In cubic crystals, appreciable field gradients are expected only for atoms located interstitially or in crystal imperfections, for example, in grain boundaries. In order to prepare a source with crystals as nearly perfect as possible, the evaporation of the first layer of lead should be performed onto a substrate warmed to approximately  $100^{\circ}\text{C}$ . Radioactive indium atoms, deposited onto such a surface would also migrate rapidly by surface diffusion, and perhaps preferentially find their way into grain boundaries or other trapping sites with high field



gradients. The possibility of surface diffusion is reduced if the temperature of the surface is lowered before the indium is deposited. Covering the radioisotope layer with the final lead film further helps to fix the indium atoms.

An attempt was made to prepare the sources under conditions that would minimize contamination by foreign atoms. Such atoms could introduce field gradients in the vicinity of the indium nuclei, or could alter the superconducting properties, particularly the penetration depth<sup>3</sup>.

The pressure in the vacuum system was reduced to about  $10^{-8}$  mm Hg before deposition of the lead was started. Spectroscopically pure lead was used, and the lead arriving at the source as vapor should have been of still higher purity. The pressure during this phase of source preparation was always maintained below  $10^{-5}$  mm Hg. An unknown amount of contamination was introduced with the evaporation of the radioactive indium layer. Although the separation of the indium before introduction into the vacuum had been carrier free, and a fractional distillation of the indium was attempted, no check on this process is possible. It was observed that the pressure in the vacuum system always rose to approximately  $10^{-4}$  mm Hg during the moment that the indium was being deposited.

A question basic to the method described here, and as yet unsolved, is that of the influence of the layer of indium atoms and accompanying impurities on the magnetic field distribution to be measured. It is probable that even allowing for adsorption from the vacuum, less than a monolayer of foreign material was involved.

The discussion shows that most of the difficulties associated with the described method of measuring magnetic fields in superconductors stem from lack of knowledge concerning the source preparation. Without careful and systematic studies of the processes of evaporation, surface and volume diffusion, and tracer deposition, one cannot expect more information from this method.

One possible way of preparing better sources may be to invert the order of evaporation: first the thin layer, then the radioisotope, and finally the thick layer. The thin layer is then close to the smoother glass surface and thus presumably uniform to less than its thickness.

We wish to thank Mr. G. DE PASQUALI for his tireless assistance with the source preparation chemistry. Thanks are also due to the cyclotron groups at the University of Illinois, Purdue University, the University of Indiana, and at Argonne National Laboratory for irradiations.



Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik  
der Universität Tübingen

## Kohärente Teilung eines Elektronenstrahls durch Magnetfelder

Von

E. KRIMMEL

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. November 1959)

Es wird versucht, einen von einer möglichst kleinen Quelle ausgehenden Elektronenstrahl durch zwei kleine homogene antiparallele Magnetfelder kohärent aufzuspalten und zur Überlagerung zu bringen.

Dies geschieht mittels Feldern von Magnetonköpfen, die durch Gleichstrom erregt werden.

Die Elektronen-Interferenzerscheinung zeigt, daß es sich in Wirklichkeit um drei überlagerte Wellenzüge handelt. Während zwei Teilbündel, die durch die homogenen antiparallelen Magnetfelder erzeugt werden, von den virtuellen Quellen stammen, entsteht durch den inhomogenen Mittelbereich eine strichförmige reelle Quelle hinter dem magnetischen Quadrupol. Ein lichtoptischer Analogie-Versuch bestätigt dies.

Die kohärente Winkelteilung eines Elektronenwellenzuges durch makroskopische Felder ist für die Elektronen-Interferometrie bzw. Elektronen-Interferenzmikroskopie eine grundlegende Voraussetzung. Der Vorteil der bei der Überlagerung der kohärenten Teilbündel entstehenden Interferenzen liegt in ihrer Lichtstärke und in ihrer klaren und leicht übersehbaren Erscheinungsform. Nachdem vor einigen Jahren die kohärente Teilung durch das elektrostatische Fadenbiprisma<sup>1</sup> gelang, wurde in der vorliegenden Arbeit die kohärente Aufspaltung durch ein magnetisches Biprisma versucht, welches im Gegensatz zum Faden des elektrostatischen Biprismas keinerlei Materie in der Mitte des Bündels enthielt.

Das lichtoptische Vorbild ist das Young-Fresnelsche Biprisma (Fig. 1a), welches zwei virtuelle Quellen erzeugt. In dem Durchdringungsbereich der Teilbündel entstehen die bekannten äquidistanten Interferenzstreifen, wenn die Kohärenzbedingung

$$a \cdot \sin \vartheta \ll \frac{\lambda}{2}$$

erfüllt ist; dabei bedeutet  $a$  die Breite des kohärent auszuleuchtenden Bereiches und  $\vartheta$  die Beleuchtungsapertur.

<sup>1</sup> MÖLLENSTEDT, G., u. H. DÜKER: Naturwiss. 42, 41 (1954).

Das einfachste elektronenoptische Analogon ist der in Fig. 1 b dargestellte Doppelkondensator. Aus technischen Gründen wurde

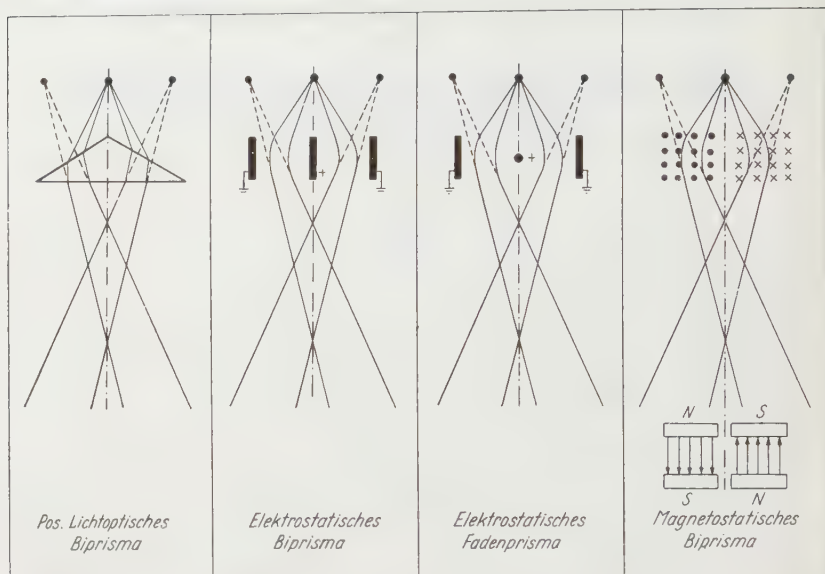


Fig. 1. Zur kohärenten Aufspaltung von Elektronenstrahlen

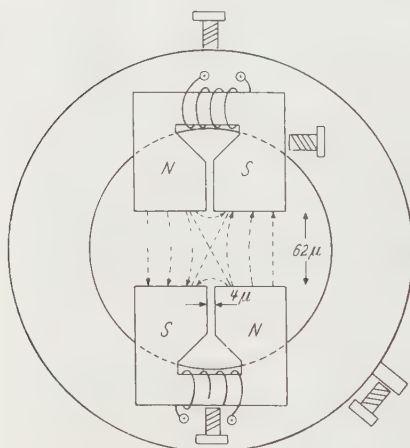


Fig. 2. Schematische Darstellung des benutzten Magnet-Quadrupols

wegen der scharfen Anforderung der Kohärenzbedingung von G. MÖLLENSTEDT und H. DÜKER<sup>1,2,3</sup> die mittlere Kondensatorplatte durch einen metallisierten, positiv aufgeladenen  $1\mu$  starken Quarzfaden ersetzt (Fig. 1c). Es wurde die grundsätzliche Frage geprüft, ob der Ladungsträger (Quarzfaden) in der Mitte des Bündels zu vermeiden ist: Fig. 1d zeigt eine Möglichkeit zur kohärenten Strahlteilung mittels homogener, antiparalleler Magnetfelder. Zur technischen

Realisierung benutzen wir vorerst Magnettonköpfe. Die wesentlichen Maße sind aus Fig. 2 zu entnehmen. Der zu erwartende

<sup>2</sup> DÜKER, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 256 (1955).

<sup>3</sup> MÖLLENSTEDT, G., u. H. DÜKER: Z. Physik **145**, 377 (1956).

Magnetfeldverlauf ist gestrichelt angedeutet. Er ist in den Außenbereichen annähernd homogen und antiparallel. In nächster Nähe der optischen Achse befindet sich ein inhomogenes Magnetfeld mit einer Wirkung, die einer Zylinderlinse ähnlich ist.

Die Fig. 3 demonstriert in vereinfachter Weise den Verlauf der Elektronenstrahlen. Während die Außenbereiche die virtuellen Quellen  $L_1$  und  $L_2$  erzeugen, sammelt der Mittelbereich Elektronen in der Umgebung von  $L_3$ . Im zweifach gestrichelten Bereich überlagern sich die Teilbündel von zwei Quellen, während im dreifach schraffierten Gebiet sich drei Bündel durchdringen.

Die Fig. 4a zeigt Interferenzstreifen in dem Gebiet der drei sich durchdringenden Bündel. Die hellen Ränder sind durch die Kaustik verursacht. Die Streifen haben keineswegs konstanten Abstand; sie entsprechen der Lage der Quellen. In Fig. 4b ist das Interferenzbild eines

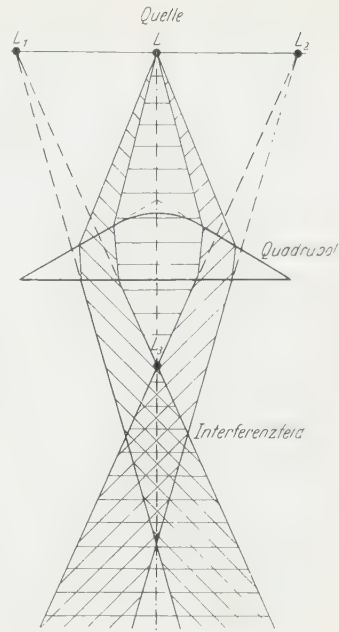
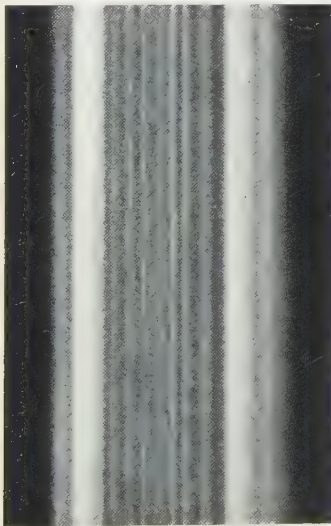
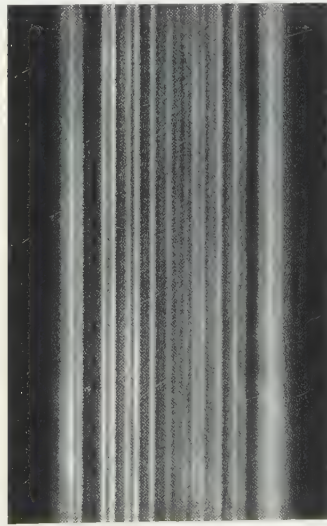


Fig. 3. Durch den Quadrupol hervorgerufener Strahlengang



a



b

Fig. 4 a Elektronen-Interferenzerscheinung mittels Quadrupol. b Licht-Interferenzerscheinung mit einem Biprisma mit abgerundeter Kante, das der Wirkung eines Magnet-Quadrupols entspricht

lichtoptischen Analogie-Versuches wiedergegeben, das im wesentlichen mit dem elektronenoptischen Streifensystem übereinstimmt. Hierbei wurde, wie Fig. 3 andeutet, die brechende Kante des Biprismas abgerundet. Eine genaue theoretische Analyse der Interferenzerscheinung ist im Gange. Auch werden Versuche gemacht, welche die Anforderung an die kohärente Ausleuchtung durch Verkleinerung des Quadrupols verringern.

Herrn Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT danke ich für Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

Ferner möchte ich Herrn Dr. R. BUHL für apparative Beratung und Diskussion danken.

Die Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik.

Ferner wurde sie mit Mitteln durchgeführt, die dem Inhaber des Lehrstuhls von der Research Corporation, New York, und der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, zur Verfügung gestellt wurden.



Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

## Genäherte 3-Punkt-Funktionen in der Heisenbergschen<sup>1</sup> Theorie

Von

K. JUST, I. HARTMANN und H. v. OSSOWSKI

(Eingegangen am 23. November 1959)

HEISENBERG's approximation for the wave function of a fermion<sup>2</sup> is modified by a more extended account for the corresponding function of three field operators. This may also contain a certain type of form factor, although the calculations already finished are done without any dependence on the internal coordinates. The result depends remarkably on the ambiguous sign of the non-linear term in HEISENBERG's<sup>3</sup> field equation.

### 1. Ansatz und Näherungen

Aus HEISENBERG's Feldgleichung

$$\partial\psi + O\psi(\bar{\psi}O\psi) = 0 \quad \text{mit} \quad O \cdot O = \pm \gamma_{\mu 5} \cdot \gamma^{\mu 5} \quad (1)$$

folgt für die wie üblich<sup>4</sup> definierten  $\tau$ -Funktionen:

$$\partial_{\beta}^{\alpha} \tau^{\beta\epsilon}(x|x) = O_{\beta}^{\alpha} \tau_{\kappa}^{\beta\epsilon}(x|x) O_{\epsilon}^{\kappa}, \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} (2+u) \tau_{\kappa}^{\beta\epsilon}(x|x) &= \int L_{\kappa}^{\beta\epsilon}(x,v) d^4v \\ L_{\kappa}^{\beta\epsilon} &= G_{\alpha}^{\epsilon} A_{\kappa}^{\alpha\beta} - G_{\alpha}^{\beta} A_{\kappa}^{\alpha\epsilon} + u G_{\kappa}^{\alpha} B_{\alpha}^{\beta\epsilon}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Hierbei ist  $u$  nur ein konstanter Mittelungsparameter,  $G$  eine Greensche Funktion von  $x-v$ , während  $A$  und  $B$  die Matrix  $O$  sowie  $\tau$ -Funktionen 5. Stufe enthalten.

Nun entwickeln wir alle  $\tau$  nach den  $\varphi$ -Funktionen<sup>4</sup>, vernachlässigen von diesen nur  $\varphi(xyv|vz)$  und beachten, daß nach HEISENBERG<sup>5</sup> für die Kontraktionsfunktion gilt:

$$F_{\beta}^{\alpha}(0) = 0. \quad (4)$$

<sup>1</sup> DÜRR, H., W. HEISENBERG, H. MITTER, S. SCHLIEDER u. K. YAMAZAKI: Z. Naturforsch. **14a**, 441–485 (1959).

<sup>2</sup> l. c. 1, S. 462.

<sup>3</sup> l. c. 1, Formel (1).

<sup>4</sup> HEISENBERG, W.: Z. Naturforsch. **9a**, 292–303 (1954), Formeln (34, 35).

<sup>5</sup> HEISENBERG, W., F. KORTELE u. H. MITTER: Z. Naturforsch. **10a**, 425–446 (1955), Formel (8); s. auch l. c. 1, Formel (35).

Dann treten in (2) und (3) außer bekannten Funktionen nur noch die folgenden auf:

$$\varphi^\alpha(x|) = e^{i J_\nu x^\nu} u^\alpha \quad \text{und} \quad \varphi_\varepsilon^{\alpha\beta}(x y|z), \quad (5)$$

wobei  $J_\nu$  ein konstanter Vektor,  $u^\alpha$  ein konstanter Spinor sein soll.

Die 3-Punkt-Funktion aber wollen wir auch im Integranden von (3) nicht vernachlässigen, sondern wie folgt ansetzen:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_\varepsilon^{\alpha\beta}(x y|z) &= e^{i(x+y+z)_\nu q^\nu} f(y-z) f(z-x) f(x-y) \varphi_\varepsilon^{\alpha\beta}(00|0) \\ \text{mit} \quad f(v) &= e^{-\lambda|v_\nu v^\nu|}, \quad \lambda = \text{const} \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Hierbei ist die Abhängigkeit von den Relativ-Koordinaten rein erraten, die vom „Schwerpunkt“ aber bestimmt durch die schon in (5) gemachte Annahme eines Zustandes vom Impuls

$$J_\nu = 3 q_\nu. \quad (7)$$

Als antimetrischer, nur von einem Vektor  $q^\nu$  abhängiger Spintensor dritter Stufe läßt sich  $\varphi_\varepsilon^{\alpha\beta}(00|0)$  wie folgt nach dem einstufigen  $\varphi^\alpha(0|) = u^\alpha$  entwickeln:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_\varepsilon^{\alpha\beta}(00|0) &= i(a_\varepsilon^\alpha e_\varepsilon^\beta - a_\varepsilon^\beta e_\varepsilon^\alpha) \varphi^\alpha(0|), \\ a \cdot e &= b^0 1 \cdot 1 + b^1 \gamma_\mu \cdot \gamma^\mu + b^2 \gamma_5 \cdot \gamma^5 + b^3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}/q^2 + \\ &+ c^0 1 \cdot \mathbf{q} + c^1 \mathbf{q} \cdot 1 + c^2 \gamma_5 \cdot \mathbf{q} + c^3 \gamma_5 \cdot \mathbf{q} \gamma^5. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

In dieser völlig allgemeinen Darstellung sind die  $b$  und  $c$  vorläufig unbestimmte, skalare Funktionen der Invarianten

$$\left. \begin{aligned} \varrho &\stackrel{\text{def}}{=} -\kappa^{-2} J_\nu J^\nu = -(3/\kappa)^2 \mathbf{q}^2; \\ \text{ferner soll gelten:} \quad \mathbf{q} &\stackrel{\text{def}}{=} q_\nu \gamma^\nu. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Verzichtet man auf den<sup>6</sup> Heisenbergschen  $\Sigma$ -Formalismus, behandelt also den Spinraum als vierdimensional, so lautet die von HEISENBERG<sup>7</sup> bei  $\kappa \neq 0$  benutzte Näherung für die Kontraktions-Funktion:

$$F(x|\kappa) = \varepsilon \int \mathbf{p} \frac{e^{i p_\nu x^\nu} d^4 p}{p^4 (p^2 + \kappa^2)} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \left( \frac{\kappa}{2\pi} \right)^4. \quad (10)$$

Die hiermit eingeführte Masse  $\kappa$  wurde schon in (9) benutzt, um  $\varrho$  dimensionslos zu machen; die Integration soll hier und bei der Greenschen Funktion auf dem Feynmanschen Wege erfolgen.

## 2. Die Lösungsmethode

Setzt man alles bisher erklärte in (2) und (3) ein, so wird daraus:

$$(B_K b^K + C_K c^K \mathbf{q} + 3 \mathbf{q}) \varphi(x|) = 0, \quad (11)$$

$$B_K^M b^K = 0, \quad C_K^M c^K = Z^M, \quad (12)$$

<sup>6</sup> l. c. 1, S. 466.

<sup>7</sup> l. c. 1, Formel (108).

wobei  $M, K$  von 0 bis 3 laufen. Darin sind  $B_K, C_K$  ganze Zahlen, während  $B_K^M, C_K^M, Z^M$  in einfacher Weise von  $u$  und  $\kappa$ , sehr kompliziert von  $\varrho$  und  $\lambda$  abhängen.

Für die Masse des Fermions

$$m = \sqrt{-\int_v J^v} = \kappa \sqrt{\varrho} \quad (13)$$

würde man aus (11) durch Multiplikation mit  $B_K b^K - (C_K c^K + 3)\mathbf{q}$  eine Eigenwert-Gleichung erhalten. Eine zweite ergäbe sich aus (12), wenn man es durch  $b^K \neq 0$  lösen wollte. Daher müssen, wie es dank der Pauli-Gürsey-Symmetrie<sup>8</sup> von (1) und (10) zu erwarten war, alle  $b^K$  verschwinden:

$$b^K = 0. \quad (14)$$

Wegen (14) ist (11) stets lösbar durch  $\mathbf{q}\varphi(x) = 0$ , also  $m = 0$ . Läßt man diese Möglichkeit (Leptonen) außer acht, so folgt:

$$(C_K \bar{C}_M^K Z^M + 3)\varphi(x) = 0, \quad (15)$$

wobei  $\bar{C}_M^K$  die zu  $C_K^M$  reziproke Matrix sein soll:

$$\bar{C}_M^K C_L^M = \delta_L^K. \quad (16)$$

Der Spinor  $\varphi$  erfüllt somit die Klein-Gordon-Gleichung für diejenigen  $m = \kappa \sqrt{\varrho}$ , die den Skalar  $C_K \bar{C}_M^K Z^M + 3$  zum Verschwinden bringen. Diese Bedingung läßt sich schließlich schreiben:

$$F_0(\varepsilon, u, \varrho, \lambda) \pm \sqrt{\varepsilon} F_1(\varepsilon, u, \varrho, \lambda) = 0 \quad (17)$$

mit

$$F_i = f_i^0 + \varepsilon f_i^1 + \varepsilon^2 f_i^2,$$

wobei die sechs  $f$  nur noch von  $u, \varrho, \lambda$  abhängen und das doppeldeutige Vorzeichen dasselbe wie in (1) ist.

Nach HEISENBERG<sup>9</sup> soll man nun zunächst annehmen, daß die Masse  $m$  des Teilchens (Nukleons) gleich dem in (10) eingeführten  $\kappa$ , gemäß (13) also  $\varrho = 1$  ist. Aus (17) wird dadurch eine Gleichung 5. Grades für  $\kappa^2$ , deren positive Wurzeln die möglichen Eigenwerte liefern. Hinterher muß man dann prüfen, ob (17) mit diesen  $\kappa^2$  noch weitere Lösungen mit  $0 < \varrho \neq 1$  hat. Konsistent ist der ganze Näherungsansatz nur dann, wenn dieses Verfahren zu genau einem physikalisch sinnvollen Eigenwert  $m = \kappa$  führt. Andernfalls muß man alles wiederholen, nachdem man (10) ersetzt hat durch

$$\frac{1}{\omega} \{F(x|\kappa_1) + F(x|\kappa_2) + \dots + F(x|\kappa_\omega)\}; \quad (18)$$

es müssen sich dann für  $\kappa$  genau  $\omega$  sinnvolle Eigenwerte ergeben.

### 3. Ergebnisse eines Spezialfalles

Durchgeführt wurden die langwierigen Rechnungen bisher nur für den Fall:

$$u = 1, \quad \varrho = 1, \quad \lambda = 0, \quad (19)$$

<sup>8</sup> l. c. 1, S. 442.

<sup>9</sup> l. c. 5, Formeln (32).

dabei ergab sich:

$$\left. \begin{aligned} F_0 &= 100 - 131,60\varepsilon + 26,89\varepsilon^2, \\ F_1 &= 37,91 - 25,08\varepsilon - 1,89\varepsilon^2. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Die Gleichung  $F_0 + \sqrt{\varepsilon} F_1 = 0$ , die aus (4) mit dem oberen Vorzeichen folgte, hat somit nur eine positive Wurzel

$$\kappa = 6,38, \quad (21)$$

die dem Ergebnis  $\kappa = 6,39$  der von HEISENBERG<sup>10</sup> gerechneten Näherung sehr nahe kommt.

Die aus (4) mit dem unteren Vorzeichen folgende Gleichung  $F_0 = |\varepsilon F_1|$  liefert dagegen zwei sinnvolle Eigenwerte:

$$\kappa_1 = 5,87 \quad \text{und} \quad \kappa_2 = 1,35 \cdot \kappa_1. \quad (22)$$

Eine Interpretation dieser Ergebnisse wäre verfrüht, so lange die prinzipielle Bedeutung des in (1) unbestimmten Vorzeichens nicht geklärt ist. Die dazu nötige Untersuchung der diskreten Symmetriegruppen seiner Feldgleichung (1) wurde von HEISENBERG<sup>11</sup> bereits begonnen; ihr Ergebnis wäre für die ganze Theorie äußerst wichtig.

Es könnte sein, daß statt der beiden Gln. (17) ihre Summe und Differenz zu betrachten wären; deshalb wollen wir nebenbei auch deren positive Wurzeln angeben:

$$\left. \begin{aligned} F_0 = 0: \quad \kappa_1 &= 6,19; \quad \kappa_2 = 1,43 \cdot \kappa_1 \\ F_1 = 0: \quad \kappa &= 6,80. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Unsere Näherung (6) für die 3-Punkt-Funktion lautet mit (8), (14), (19):

$$\left. \begin{aligned} \varphi_\varepsilon^{\alpha\beta}(xy|z) &= i e^{i(x+y+z)vq^\nu} (a_\varepsilon^\alpha e_\kappa^\beta - a_\varepsilon^\beta e_\kappa^\alpha) \varphi^\kappa(0|), \\ a \cdot e &= c^0 1 \cdot q + c^1 q \cdot 1 + c^2 \gamma_5 q \cdot \gamma^5 + c^3 \gamma_5 \cdot q \gamma^5. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Dabei gilt in den Fällen (21) und (22):

$\kappa$	$c^0$	$c^1$	$c^2$	$c^3$
6,378	0,842	1,697	1,205	0,843
5,867	0,352	0,746	6,403	0,604
7,935	0,959	1,896	0,760	0,727
6,386	0,833	1,666	1,666	0,833

während bei den prinzipiell unbegründeten Eigenwerten (23) keine eindeutige Zuordnung von Werten  $c^K$  bekannt ist.

<sup>10</sup> l. c. 1, Formel (116).

<sup>11</sup> Persönliche Mitteilung.

Zum Vergleich enthält die letzte Zeile unserer Tabelle die Ergebnisse einer einfacheren Näherung. Sie besteht darin, daß man wie HEISENBERG<sup>12</sup> im Integranden von (3) außer den  $\varphi$ -Funktionen 5. Stufe auch die dreistufigen vernachlässigt. Das Ergebnis unterscheidet sich kaum von dem, das unsere Rechnung mit dem oberen Vorzeichen von (4) lieferte (obere Zeile der Tabelle). Merkwürdig sind nur die zwei verschiedenen, von jenen deutlich entfernten Lösungen, die sich im Falle des unteren Vorzeichens von (4) ergaben (mittlere Zeilen der Tabelle).

#### 4. Weitere Vorhaben

Neben der prinzipiellen Frage des relativen Vorzeichens der beiden Glieder von (1) ist vor allem zu untersuchen, wie die Eigenwerte  $\kappa$  abhängen vom Parameter  $u$  der Mittelung (3) und von der Konstanten  $\lambda$  des in (6) benutzten Formfaktors. Ferner ist in allen Fällen nach weiteren Lösungen mit  $0 < \varrho \neq 1$  zu suchen und in Fällen wie (22) alles mit (18) statt (10) durchzurechnen, um die Konsistenz der Näherung wieder herzustellen. Wir hoffen, dieses Programm recht bald mit Hilfe einer elektronischen Maschine zu bewältigen.

Ob das von HEISENBERG bevorzugte  $u = 1$  oder etwas anderes der beste Mittelungsparameter sei, wird sich leider nicht so einfach untersuchen lassen. Dasselbe gilt von der Frage, ob und mit welchem  $\lambda$  der in (6) erratene Formfaktor  $f(v)$  eine brauchbare Näherung der 3-Punkt-Funktion liefert. Das hier beschriebene Verfahren ist nämlich mit jedem  $u$  und allen für  $|v, v''| \rightarrow \infty$  nicht wachsenden  $f(v)$  möglich, kann also von sich aus weder  $u$  noch  $f(v)$  näher bestimmen.

Für wertvolle Diskussionen danken wir Herrn Professor HEISENBERG und Herrn Dr. MITTER, für Hilfe bei den Rechnungen den Herren GUCKERT, WEICK, STRAUCH und PROSKE.

<sup>12</sup> l. c. 1, Formel (109).



Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

# Über das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für den $(e, n)$ - und $(\gamma, n)$ -Prozeß

Von

RUDOLF RODENBERG\*

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. September 1959)

The ratio of the cross sections for the  $(e, n)$ - and  $(\gamma, n)$ -process is derived with the use of the relativistic Coulomb Eigenfunctions for the continuous spectrum, used by SOMMERFELD-MAUE and BETHE-MAXIMON. Only the electric and magnetic dipole transition are considered. For this transitions the Coulomb correction to the Born approximation is calculated. The result of an estimation of the electric quadrupole transition is given. The effect of screening and that of finite nuclear size is estimated. With the ratio thus obtained one is able to calculate the cross sections for the  $(e, n)$ - and  $(\gamma, n)$ -process using the experimental values of only one of this quantities.

## Einleitung

Elektronen können mit Atomkernen vermöge deren Ladung und des anomalen magnetischen Momentes der Nukleonen in Wechselwirkung treten. Das führt zur Abtrennung von Protonen oder Neutronen (Electrodisintegration). Ferner können Elektronen einen inversen  $\beta^-$ -Zerfall hervorrufen (Wirkungsquerschnitt etwa  $10^{-44} \text{ cm}^2$ ). Die folgende Untersuchung wird auf den Spezialfall beschränkt, wo das abgetrennte Teilchen ein Neutron ist. Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{e,n}$  für diesen Prozeß ist von der Größenordnung  $\alpha = 1/137$ mal dem entsprechenden  $(\gamma, n)$ -Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\gamma,n}$  (Photodisintegration). Es gilt mit

$$\frac{d\sigma_{e,n}^{L,\tau}(E_1, W)}{dE_2} = \sigma_{e,n}^{L,\tau}(E_1, W) \quad (1)$$

stets

$$\sigma_{e,n}^{L,\tau}(E_1, W) = R^{L,\tau}(E_1, W) \sigma_{\gamma,n}^{L,\tau}(W) \quad (2)$$

( $E_1, E_2$  = Elektronenanzfangs- und Endenergie,  $W = E_1 - E_2$  = Energieverlust des Elektrons,  $L$  = Multipolordnung,  $\tau$  = elektrisch bzw. magnetisch), wobei die Spektrumsfunktion  $R^{L,\tau}(E_1, W)$  das gesuchte Verhältnis ist. Wir nennen es das „Spektrum der virtuellen Quanten“ für einen  $L$ -Pol-Übergang, elektrisch bzw. magnetisch. Es ist beim Übergang zum punktförmigen Kern unabhängig vom Kernmodell und dann eine reine elektromagnetische Größe. Es kürzen sich nämlich bei der Quotientenbildung nur im Fall  $R=0$  (punktförmiger Kern) die ausreduzierten Kernmatrixelemente weg. Für festes  $L, \tau, E_1$  und  $W$  als Parameter gibt es die Anzahl der virtuellen Quanten pro Energieverlust des Elektrons an.

\* Jetzt am Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Tübingen.

Zur Berechnung dieses Spektrums sind hauptsächlich zwei Arbeiten zu nennen, die von WEIZSÄCKER-WILLIAMS<sup>1</sup> und die von THIE, GUTH und MULLIN<sup>2</sup>. Der Weizsäcker-Williams-Methode liegt die Annahme zugrunde, daß die Elektronen durch den Zusammenstoß mit dem Kern nicht wesentlich aus ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt werden, d.h. es muß gelten  $E_1 \gg W$ . Diese Annahme verliert aber ihre Gültigkeit für alle Elektronenenergien  $E_1$  kurz oberhalb der Schwellenenergie  $E_S$  für den  $(e, n)$ -Prozeß. Das Experiment verlangt außerdem eine stärkere  $E_1$ -Abhängigkeit, als es diese Methode für das Spektrum der virtuellen Quanten liefert. THIE, GUTH und MULLIN<sup>2</sup> berechneten den  $(e, n)$ -Wirkungsquerschnitt in Bornscher Näherung unter Verwendung der Möllerschen Potentiale. Nach Division durch den photoelektrischen bzw. magnetischen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_\gamma^L$  berechneten sie das Spektrum der virtuellen  $E1$ ,  $E2$ ,  $E3$ - und  $M1$ -Quanten. Der Vergleich mit dem Experiment<sup>3</sup> liefert für das  $\sigma_{\gamma, n}$  bei  $\text{Cu}_{29}^{63}$  an der Riesenresonanz  $E_\gamma$  zu große Werte. Außerdem wurde der Einfluß des endlich ausgedehnten Kerns vernachlässigt.

In der folgenden Arbeit werden in §1 die Matrixelemente und die Wirkungsquerschnitte für den  $(e, n)$ - und  $(\gamma, n)$ -Prozeß abgeleitet. Zur Quantisierung des Strahlungsfeldes wird das Vektorpotential  $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$  nach divergenzfreien Multipolen entwickelt. Zur Vereinfachung der Darstellung wird angenommen, daß außer den Elektronen auch die  $A$ -Nukleonen des Atomkerns einer Dirac-Gleichung genügen. Wie jedoch G. KRAMER<sup>4</sup> gezeigt hat, ist nur die Voraussetzung eines linearen und eichinvarianten Hamilton-Operators für den Kern und dessen Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld erforderlich. Zur Berechnung der Spektrumsfunktion  $R^{L, \tau}(E_1, W)$  kann man die von A. SOMMERFELD-A. W. MAUE<sup>5</sup> und H. A. BETHE-L. C. MAXIMON<sup>6</sup> angegebenen relativistischen Coulomb-Eigenfunktionen für das kontinuierliche Spektrum benutzen, die sich in parabolischen Koordinaten geschlossen darstellen lassen. Diese Eigenfunktionen werden in §2 kurz diskutiert. Die Störungstheorie wird abgeändert (Anhang 1), da die benutzten Eigenfunktionen kein vollständiges Orthogonalsystem von ungestörten Wellenfunktionen bilden. Für diese Eigenfunktionen wird das gesuchte Verhältnis für den punktförmigen und endlich ausgedehnten Kern angegeben. In §3 wird die Spektrumsfunktion für  $E1$  (elektrisch Dipol)- und

<sup>1</sup> WEIZSÄCKER, C. F. v.: Z. Physik **88**, 612 (1934). — WILLIAMS, E. J.: Phys. Rev. **45**, 729 (1934). — Dan. Mat. Fys. Medd. **13**, 4 (1935).

<sup>2</sup> THIE, J. A., C. J. MULLIN u. E. GUTH: Phys. Rev. **87**, 962 (1952), und die dort zitierte Literatur.

<sup>3</sup> SCOTT, M. B., A. O. HANSON u. D. W. KERST: Phys. Rev. **100**, 209 (1955).

<sup>4</sup> KRAMER, G.: Z. Physik **146**, 187 (1956).

<sup>5</sup> SOMMERFELD, A., u. A. W. MAUE: Ann. Phys. **22**, 629 (1935).

<sup>6</sup> BETHE, H. A., u. L. C. MAXIMON: Phys. Rev. **93**, 768 (1954).

$M1$  (magnetisch Dipol)-Übergänge in Bornscher Näherung berechnen und die Coulomb-Korrektur dazu angeben. In §4 werden die Abschirmung und der Einfluß des endlichen ausgedehnten Kerns abgeschätzt. In §5 wird mit dem Experiment verglichen. Da  $\mu$ -Mesonen ebenso wie Elektronen auch Nukleonen abtrennen können, ist die vorliegende Theorie nur unter Änderung der Masse des Teilchens auch dafür verwendbar. Sie gilt für alle Elektronenenergien und Energieverlust von der Schwellenergie  $E_S$  bis hinauf zu einigen hundert MeV.

### § 1. Formulierung des Problems\*

Die Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen besteht aus dem elektromagnetischen Feld, das in der Coulomb-Eichung durch ein Vektorpotential  $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$  mit  $\text{div } \mathfrak{A}(\mathbf{r}) = 0$  beschrieben wird. Nimmt man an, daß außer den Elektronen auch die Protonen und Neutronen, insgesamt die  $A$ -Nukleonen der Dirac-Gleichung genügen, so hat der Wechselwirkungsoperator  $H$ , bestehend aus der Wechselwirkung zwischen Kern und Feld, Elektron und Feld und der direkten Coulombschen Wechselwirkung folgende Gestalt (s. 4):

$$H = e_e (\vec{\alpha}_e \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_e)) + \sum_{n=1}^A \frac{e_n e_e}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} + H_K (\mathfrak{A}(\mathbf{r}), \mathfrak{S}(\mathbf{r}), \mathfrak{C}(\mathbf{r})) \quad (3)$$

mit

$$H_K = \sum_{n=1}^A \left\{ e_n (\vec{\alpha}_n \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_n)) - \mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\sigma}_n \cdot \mathfrak{S}(\mathbf{r}_n) + \right. \\ \left. + i \mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n \cdot \mathfrak{C}(\mathbf{r}_n) \right\} = \vec{I}_K \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_n) + \vec{I}_C \cdot \vec{\Phi}_0, \quad (4)$$

wenn man dem vom Bohrschen Kernmagneton abweichenden Moment der Protonen und Neutronen in der Dirac-Gleichung Rechnung trägt. Dabei ist

$$\begin{array}{lll} e_n = e & \text{für Protonen} & \mu_n = \mu_p - 1 \text{ für Protonen} \\ e_n = 0 & \text{für Neutronen} & \mu_n = \mu_N \quad \text{für Neutronen} \\ e_n = -e & \text{für Elektronen} & \mu_N, \mu_p \text{ magnetisches Moment des Neutrons} \end{array}$$

bzw. Protons in Kernmagnetonen. Ferner ist  $\mathfrak{C} = -\dot{\mathfrak{A}} - \nabla \Phi$  die elektrische Feldstärke und  $\mathfrak{S} = \text{rot } \mathfrak{A}$  die magnetische.

Die Wechselwirkung (4) zwischen Kern und Feld zeigt, daß auch die Neutronen an der elektromagnetischen Wechselwirkung beteiligt sind, die dann zu einer Wechselwirkung der Neutronen mit den auf den Kern geschossenen Elektronen führt<sup>7</sup>. Da  $\mathfrak{C} = -\dot{\mathfrak{A}} - \nabla \Phi$  ist und für unser Problem das skalare Potential

$$\Phi = \sum_{n=1}^A \frac{e_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|} + \frac{e_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \quad (5)$$

\*  $\hbar = c = 1$ ;  $\alpha = e^2 = 1/137$ .

<sup>7</sup> STECH, B.: Z. Naturforsch. 7a, 410 (1952); 8a, 1 (1956).

ist, so enthält  $H_K$  in (4) auch das Wechselwirkungsglied

$$- \sum_{n=1}^A i \mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n \cdot \nabla_n \frac{e_e}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|}, \quad \vec{\Phi}_0 = \frac{\nabla_n e_e}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|}, \quad (6)$$

das zu einer unmittelbaren Wechselwirkung der einzelnen Kernteilchen mit den Elektronen führt.

Wir schreiben nun den gesamten Wechselwirkungsoperator als Summe eines in  $e$  linearen Operators  $H^S$ , der die Wechselwirkung mit dem Feld beschreibt und eines in  $e$  quadratischen Operators  $H^C$ , der bei der hier benutzten Coulomb-Eichung die direkte Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen angibt:

$$H = H^S + H^C; \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} H^S &= e_e (\vec{\alpha}_e \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_e)) + \sum_{n=1}^A \left\{ e_n (\vec{\alpha}_n \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_n)) - \mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\sigma}_n \operatorname{rot} \mathfrak{A}(\mathbf{r}_n) - \right. \\ &\quad \left. - i \mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n \cdot \dot{\mathfrak{A}}(\mathbf{r}_n) \right\} = e_e (\vec{\alpha}_e \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_e)) + \vec{j}_K \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_n), \\ H^C &= \sum_{n=1}^A \left\{ \frac{e_n e_e}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} - i \mu_n \frac{e}{2M_n} \beta_n \vec{\alpha}_n \cdot \nabla_n \frac{e_e}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} \right\} \\ &= \sum_{n=1}^A \frac{e_n e_e}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} + \vec{j}_C \cdot \vec{\Phi}_0 \\ &\quad \vec{j}_K \cdot \mathfrak{A}(\mathbf{r}_n) = H_K^S; \quad \vec{j}_C \cdot \vec{\Phi}_0 = H_K^C. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Zur Quantisierung des Strahlungsfeldes entwickeln wir das Vektorpotential  $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$  nach divergenzfremden Multipolen  $\vec{A}_{LM}^{\tau}(k, r)^{7,8}$ :

$$\left. \begin{aligned} \vec{A}_{LM}^{\text{el.}}(k, r) &= - \frac{1}{k \sqrt{L(L+1)}} \operatorname{rot}(\mathbf{r} \times \nabla) \Phi_{LM} \\ \vec{A}_{LM}^m(k, r) &= \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}} (\mathbf{r} \times \nabla) \Phi_{LM} \\ \Phi_{LM} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_L(kr) Y_{LM}(\vartheta, \varphi) \\ \vec{H}_{LM}^{\tau}(k, r) &= \operatorname{rot} \vec{A}_{LM}^{\tau}(k, r); \quad \vec{E}_{LM}^{\tau}(k, r) = i k \vec{A}_{LM}^{\tau}(k, r) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

mit  $j_L(kr)$  = sphärische Bessel-Funktion,  $Y_{LM}(\vartheta, \varphi) = Y_{LM}(\mathbf{r}/r)$  = Kugelflächenfunktion; diese sind Eigenfunktionen zum Quadrat des Drehimpulses und seiner  $z$ -Komponente und daher für das vorliegende Problem geeigneter als ebene Wellen:

$$\mathfrak{A}(\mathbf{r}) = \sum_{L, M, \tau} \int_0^\infty dk \left\{ q_{LM}^{\tau}(k) \vec{A}_{LM}^{\tau}(k, r) + q_{LM}^{\tau*}(k) \vec{A}_{LM}^{\tau*}(k, r) \right\}. \quad (10)$$

Die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren  $q_{LM}^{\tau}(k)$  bzw.  $q_{LM}^{\tau*}(k)$  besitzen in Bezug auf Zustände mit festen Photonenzahlen folgende Matrixelemente:

$$\left. \begin{aligned} \langle n_2^{(\mu)} | q_{\mu} | n_1^{(\mu)} \rangle &= \sqrt{\frac{2\pi}{k}} \sqrt{n_1^{(\mu)}} \delta_{n_2^{(\mu)}, n_1^{(\mu)} - 1} \\ \langle n_2^{(\mu)} | q_{\mu}^* | n_1^{(\mu)} \rangle &= \sqrt{\frac{2\pi}{k}} \sqrt{n_2^{(\mu)} + 1} \delta_{n_2^{(\mu)}, n_1^{(\mu)} + 1} \quad \mu \equiv (L, M, \tau, k). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

<sup>8</sup> FRANZ, W.: Z. Physik **127**, 363 (1950).

Wir wenden uns erst der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit  $w_{21}$  für den  $(e, n)$ -Prozeß zu. Sie ergibt sich zu:

$$w_{21} = 2\pi |u_{21}(W)|^2. \quad (1)$$

Dabei ist  $W = E_2^K - E_1^K = E_1^e - E_2^e$  mit  $E^K$  als Kernenergie und  $E^e$  Elektronenenergie. Ferner gilt  $E_2^K = E_1^K + W \approx W$ , denn damit überhaupt eine Spaltung stattfindet, muß  $|E_1^K| \ll W$  sein. Beschränkt man sich bei der Berechnung der  $u_{21}$  auf Glieder in  $\alpha = e^2$ , so ergibt die Berechnung der Matrixelemente für den  $(e, n)$ -Prozeß analog der für die Konversionskoeffizienten (s. 4) folgendes:

$$\begin{aligned} u_{21}(W) &= u_{21}(\text{magn.}) + u_{21}(\text{el.}) \\ &= -\frac{2\pi^2 i}{W} e_e \sum_{L,M} \left[ \left\{ \int_R^\infty \psi_2^{e*} \vec{\alpha}_e \cdot \vec{B}_{LM}^m(W r_e) \psi_1^e d\tau_e \times \right. \right. \\ &\quad \times \int_0^R \psi_2^{K*} H_K^S(\vec{A}_{LM}^m, \vec{H}_{LM}^m, \vec{E}_{LM}^m) \psi_1^K d\tau_K + \\ &\quad + \int_0^R \left[ \psi_2^{e*} \vec{\alpha}_e \cdot \vec{B}_{LM}^m(W r_e) \psi_1^e \int_0^{r_e} \psi_2^{K*} H_K^S(\vec{A}_{LM}^m, \vec{H}_{LM}^m, \vec{E}_{LM}^m) \psi_1^K d\tau_K \right] d\tau_e + \\ &\quad + \int_0^R \left[ \psi_2^{e*} \vec{\alpha}_e \cdot \vec{A}_{LM}^m(W r_e) \psi_1^e \int_{r_e}^R \psi_2^{K*} H_K^S(\vec{B}_{LM}^m, \vec{D}_{LM}^m, \vec{C}_{LM}^m) \psi_1^K d\tau_K \right] d\tau_e \Big\} + \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}} \left\{ \int_R^\infty \psi_2^{e*} \left\{ \vec{\alpha}_e r_e W - i \frac{d}{dr_e} r_e \right\} \Psi_{LM}^* \psi_1^e d\tau_e \times \right. \\ &\quad \times \int_0^R \psi_2^{K*} H_K^S(\vec{A}_{LM}^{\text{el.}}, \vec{H}_{LM}^{\text{el.}}, \vec{E}_{LM}^{\text{el.}}) \psi_1^K d\tau_K + \\ &\quad + \int_0^R \left[ \psi_2^{e*} \left\{ \vec{\alpha}_e r_e W - i \frac{d}{dr_e} r_e \right\} \Psi_{LM}^* \psi_1^e \times \right. \\ &\quad \times \int_0^{r_e} \psi_2^{K*} H_K^S(\vec{A}_{LM}^{\text{el.}}, \vec{H}_{LM}^{\text{el.}}, \vec{E}_{LM}^{\text{el.}}) \psi_1^K d\tau_K \Big] d\tau_e + \\ &\quad + \int_0^R \left[ \psi_2^{e*} \left\{ \vec{\alpha}_e r_e W - i \frac{d}{dr_e} r_e \right\} \Phi_{LM}^* \psi_1^e \times \right. \\ &\quad \times \int_{r_e}^R \psi_2^{K*} H_K^S(\vec{B}_{LM}^{\text{el.}}, \vec{D}_{LM}^{\text{el.}}, \vec{C}_{LM}^{\text{el.}}) \psi_1^K d\tau_K \Big] d\tau_e \Big\} + \\ &\quad + \sum_{n=1}^A e_n e_e \left\{ \int_0^R \left[ \psi_2^{e*} \frac{1}{r_e} \psi_1^e \int_0^{r_e} \psi_2^{K*} \psi_1^K d\tau_K \right] d\tau_e + \right. \\ &\quad + \int_0^R \left[ \psi_2^{e*} \psi_1^e \int_{r_e}^R \psi_2^{K*} \frac{1}{r_n} \psi_1^K d\tau_K \right] d\tau_e \Big\} + \\ &\quad + \sum_{n=1}^A e_c \left( -\mu_n \frac{e}{2M_n} \right) \int_0^R \left[ \psi_2^{e*} \psi_1^e \int_{r_e}^R \psi_2^{K*} \beta_n \vec{\alpha}_n \cdot \nabla_n \frac{1}{r_n} \psi_1^K d\tau_K \right] d\tau_e. \end{aligned} \quad (1)$$



Dabei hoben sich in  $u_{21}$ , bis auf Glieder für  $L=0$ , die in den divergenzfreien Multipolen nicht vorkommen, gerade das Coulomb-Matrixelement und dasjenige mit  $\vec{j}_C \cdot \vec{\Phi}_0$  [s. (8)], also das gesamte  $H^C$  weg. Ferner gilt in (13):

$$\left. \begin{aligned} \vec{C}_{LM}^{\tau} &= i W \vec{B}_{LM}^{\tau}; \quad \vec{D}_{LM}^{\tau} = \text{rot } \vec{B}_{LM}^{\tau} \\ \vec{B}_{LM}^m(Wr) &= \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}} (\mathbf{r} \times \nabla) \Psi_{LM} \\ \vec{B}_{LM}^{\text{el}}(Wr) &= -\frac{1}{W \sqrt{L(L+1)}} \text{rot } (\mathbf{r} \times \nabla) \Psi_{LM} \\ \Psi_{LM} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} W h_L(Wr) Y_{LM}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

mit

und die Gln. (9) ( $r_e$  = Elektronenkoordinate,  $r_n$  = Nukleonenkoordinate,  $R$  = Kernradius). Die Potentiale  $\vec{B}_{LM}^{\tau}$  haben die gleiche Form wie die  $\vec{A}_{LM}^{\tau}$  [s. (9)], nur sind an die Stelle der sphärischen Bessel-Funktionen die sphärischen Hankel-Funktionen I. Art getreten. Die  $\vec{B}_{LM}^{\tau}$  beschreiben auslaufende Lichtwellen im Gegensatz zu den  $\vec{A}_{LM}^{\tau}$ , die stehende Lichtwellen darstellen.

Für den  $(\gamma, n)$ -Prozeß ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit  $\bar{w}_{21}$  in erster Näherung dadurch, daß der Kern durch Absorption von  $\gamma$ -Quanten vom Zustand  $\psi_1^K(r_1, \dots, r_A)$ , wobei für alle Variablen des  $n$ -ten Nukleons  $r_n$  geschrieben steht, mit der Energie  $E_1^K$  in den Zustand  $\psi_2^K$  mit der Energie  $E_2^K$  übergeht zu:

$$\bar{w}_{21} = 2\pi \left| \sum_{L, P, \tau} \int_0^\infty \int_0^R \psi_2^{K*} H_K^S(\vec{A}_{LP}^{\tau}(kr), \vec{H}_{LP}^{\tau}(kr), \vec{E}_{LP}^{\tau}(kr)) \psi_1^K d\tau_K \times \right. \\ \left. \times \left| \frac{2\pi}{k} \delta(k - W) dk \right|^2 \right| \quad (15)$$

mit  $H_K^S$  nach (8) und  $P = \pm 1$  wegen der Transversalität des in der Coulomb-Eichung benutzten elektromagnetischen Feldes<sup>\*</sup>.

Der Wirkungsquerschnitt für den  $(e, n)$ -Prozeß lautet:

$$\sigma_{e, n}^{\tau}(E_1, W) = \frac{1}{2J_1 + 1} \frac{E_1}{k_1} S w_{21} \varrho_{E_2} \quad (16)$$

mit  $w_{21}$  nach (12) und  $u_{21}$  nach (13). Ferner ist  $E^2 = k^2 + m^2$  und  $\varrho_{E_2} = k_2 E_2 / (2\pi)^3$  die Dichte der Elektronenendzustände.  $S$  bezeichnet die Summation und Mittelung über die End- und Anfangszustände und die Integration über den Raumwinkel  $d\Omega$  zwischen der Richtung des ankommenden und wegfliegenden Elektrons.  $J_1, J_2$  sind der Gesamtdrehimpuls des Kerns (feste Zahlen!). Für den  $(\gamma, n)$ -Wirkungsquerschnitt

<sup>\*</sup> Für den  $(e, n)$ - und  $(\gamma, n)$ -Prozeß ist die Wechselwirkung  $\langle |H_K^S| \rangle$  verschieden. Nur die Teilchenströme  $\langle |j_K| \rangle$  sind einander gleich.

erhält man mit (15)

$$\sigma_{e,n}^{\tau}(W) = S' \bar{w}_{21}^{-1} W^{1/2/2\pi} 2J_1 + 1.$$

$S'$  ist die Summation über End- und Anfangszustände des Kerns.

Da, wie im Anhang 3 gezeigt wird, im totalen Wirkungsquerschnitt keine Interferenzterme zwischen elektrischer und magnetischer Multipl. strahlung zu gleichem  $L$  auftreten, ergibt sich nach Ausreduktion Kernmatrixelemente und unter Benutzung der bekannten Relation für die Clebsch-Gordon-Koeffizienten unter Vernachlässigung derjenigen Glieder, die nur Korrekturen beim Übergang zum endlichen ausgedehnten Kern ergeben, für den  $(e, n)$ - und  $(\gamma, n)$ -Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{e,n}^{L,\tau}(E_1, W) = \frac{8\pi^5}{W^2} \alpha \frac{E_1}{k_1} \frac{1}{2J_1 + 1} \frac{2J_2 + 1}{2L + 1} \tilde{S} \sum_{M=-L}^{+L} |M_{\tau}|^2 |\langle \psi_2^K | \tau, L | \psi_1^K \rangle|^2 \varrho_{E_2}$$

$$\sigma_{\gamma,n}^{L,\tau}(W) = \frac{8\pi^3}{W^3} \frac{1}{2J_1 + 1} 2 \frac{2J_2 + 1}{2L + 1} |\langle \psi_2^K | \tau, L | \psi_1^K \rangle|^2,$$

wobei  $\langle \psi_2^K | \tau, L | \psi_1^K \rangle$  die bereits ausreduzierten Kernmatrixelemente darstellen.  $\tilde{S}$  bezeichnet dasselbe wie  $S$  in (16) bis auf die bereits durchgeführte Summation  $S'$ .  $M_{\tau}$  sind die aus (13) zu entnehmenden Elektronenmatrixelemente für  $R=0$ . Bei dieser Herleitung wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß im totalen Wirkungsquerschnitt auf keine Interferenzterme zwischen elektrischer oder magnetischer Strahlung allein zu verschiedenem  $L$  auftreten (s. Anhang 3). Deswegen kann man den Wirkungsquerschnitt für ein festes  $L$  betrachten und die Summe über  $L$  weglassen.

## § 2. Die Elektroneneigenfunktionen und das Verhältnis $R^{L,\tau}(E_1, W)$ für den punktförmigen und endlichen ausgedehnten Kern

Wir gehen aus von der iterierten Dirac-Gleichung

$$\nabla^2 \Psi + \left\{ \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 - m^2 \right\} \Psi = iZe^2 \left( \vec{\alpha} \cdot \nabla \frac{1}{r} \right) \Psi, \quad (2)$$

deren normierte Lösung nach <sup>5</sup> und <sup>6</sup> lautet\*:

$$\Psi(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{tr}} \left\{ 1 + \frac{i\beta}{2r} \vec{\alpha} \cdot \nabla_k + O\left(\frac{n^2}{l^2}\right) \right\} {}_1F_1(-in, 1; i(kr - \mathbf{r} \cdot \mathbf{r})) u(\mathbf{r}),$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} N^2 &= \frac{2\pi n}{e^{2\pi n - 1}}; & n &= -\frac{Z\alpha}{\beta}, & \beta &= \frac{\hbar}{E} = \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon^2}}; & \varepsilon &= \frac{E}{m}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$l$  der Elektronendrehimpuls,  ${}_1F_1$  die konfluente hypergeometrische Funktion,  $u(\mathbf{r})$  der normierte Diracsche Spinor ist.  $\nabla_k$  wirkt nur auf  $d$   $k$  in der  ${}_1F_1$ -Funktion. Dafür gilt  $\nabla_k = -r/\hbar \nabla_r$ .

\* Der Index „e“ bei den Elektroneneigenfunktionen wird im folgenden nur noch bei gleichzeitigem Auftreten von Kernmatrixelementen in den Gleichungen mitgeführt.

Entwickelt man die Eigenfunktionen (21) nach Kugelfunktionen und vergleicht diese Entwicklung mit den strengen relativistischen Coulomb-Eigenfunktionen, wie sie DARWIN<sup>9</sup> in Form einer unendlichen Reihe angegeben hat, so sind diese beiden Lösungen — abgesehen von einem anderen Normierungsfaktor — dann identisch, wenn man in der Darwinschen Lösung alle Terme der Größenordnung  $O(n^2/l^2)$  wegläßt, wobei  $l$  der Elektronendrehimpuls ist (s. <sup>6</sup>). Es ist andererseits  $l \sim \varepsilon$  (s. <sup>6</sup>). Deswegen ist die Wellenfunktion (21) gültig für alle Energien, die für den  $(e, n)$ -Prozeß in Frage kommen ( $E_S^{\text{Cu}^{63}} = 10,8 \text{ MeV}$ )<sup>10</sup> und noch darüber hinaus befriedigt die Lösung (21) — bis auf die Terme der Größenordnung  $O(n^2/l^2)$  — sowohl die etwas komplizierte Dirac-Gleichung erster Ordnung als auch die Gleichung 2. Ordnung (20). Hierbei erweisen sich die großen  $l$ -Werte, die sich in der Lösung des Problems in der Darstellung in Kugelkoordinaten als störend (s. Anhang 3) erwiesen, als große Hilfe. Kleine  $l$ -Werte sind unbedeutend, was man sowohl aus der Bornschen Näherung als auch aus der Weizsäcker-Williams-Methode ablesen kann. Entwickelt man die Funktionen (21) nach Kugelfunktionen und nimmt nur die ersten drei  $l$ -Werte mit und berechnet damit z. B. das  $\tilde{\mathbf{R}}^{E1}(E_1, W)$  und vergleicht mit  $\mathbf{R}^{E1}(E_1, W)$  berechnet mit (21) einschließlich aller Korrekturen für  $\text{Cu}^{63}$ , so beträgt  $\tilde{\mathbf{R}}^{E1}$  nur 0,2% von  $\mathbf{R}^{E1}$ , d. h. die kleinen  $l$ -Werte erweisen sich im  $E1$ -Spektrum nicht als störend. Für die  $E2$ -,  $M1$ - und  $M2$ -Spektren liefert dieselbe Abschätzung noch kleinere Unterschiede zwischen  $\mathbf{R}$  und  $\tilde{\mathbf{R}}$ .

Die Wellenfunktionen (21) sind erst dann vollständig definiert, wenn das asymptotische Verhalten vorgegeben ist.  $\Psi_1$  muß dargestellt werden durch eine in Richtung  $\mathbf{f}_1$  laufende ebene Welle plus einer auslaufenden Kugelwelle. Nach A. SOMMERFELD<sup>5,11</sup> und BETHE-MAXIMON<sup>6</sup> muß  $\Psi_2$  dargestellt werden als eine in Richtung  $\mathbf{f}_2$  fortlaufende ebene Welle plus einer einlaufenden Kugelwelle. Damit lauten nach (21), wenn man das  $O(n^2/l^2)$  wegläßt, die für den  $(e, n)$ -Prozeß zu verwendenden Elektronenwellenfunktionen für den Anfangs- und Endzustand:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1(\mathbf{r}) &= N_1 e^{i\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{r}} \left\{ 1 + \frac{i\beta_1}{2\gamma} \vec{\alpha} \cdot \vec{V}_{k_1} \right\} {}_1F_1(-in_1, 1; i(k_1 r - \mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{r})) u(\mathbf{f}_1) \\ \Psi_2^*(\mathbf{r}) &= N_2 e^{-i\mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{r}} u^*(\mathbf{f}_2) \left\{ 1 - \frac{i\beta_2}{2\gamma} \vec{\alpha} \cdot \vec{V}_{k_2} \right\} {}_1F_1(-in_2, 1; i(k_2 r + \mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{r})) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Bei Verwendung dieser Funktionen lautet das gesuchte Verhältnis  $\mathbf{R}^{L, \tau}$  für den punktförmigen Kern mit (18) und (19):

$$R^{L, \tau}(E_1, W) = \alpha \frac{\pi^2}{2} W \frac{E_1}{k_1} \int d\Omega \frac{1}{2} S_{\tau} \sum_{M=-L}^{+L} |M_{\tau}|^2 \varrho_{E_1}. \quad (23)$$

Dabei ist (s. Anhang 1, Anhang 2.2.):

$$\left. \begin{aligned} M_{\text{el.}} &= \int \Psi_2^* \left\{ \vec{\alpha} \cdot \hat{A}_{LM}^{\text{el.}*} + \hat{\Phi}_{LM}^{\text{el.}*} \right\} \left\{ 1 + \frac{i\lambda}{\gamma} \right\} \Psi_1 d\tau \\ M_{\text{magn.}} &= \int \Psi_2^* \vec{\alpha} \cdot \hat{B}_{LM}^{m*} \left\{ 1 + \frac{i\lambda}{\gamma} \right\} \Psi_1 d\tau \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

<sup>9</sup> DARWIN, C. G.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **118**, 654 (1928).

<sup>10</sup> BENDEL, W. L., J. McELHINNEY, u. R. A. TOBIN: Phys. Rev. **111**, 5, 1297 (1958).

<sup>11</sup> SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, Bd. 2, S. 457 u. 502.

und  $d\Omega = \angle(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$  der Raumwinkel zwischen  $\mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_2$ . Der Faktor 1/2 vor der Summe über die Spins  $S_+$  kommt von der Mittelung über die beiden Ausgangsrichtungen des völlig unpolarisiert einfallenden Elektronenstrahls und  $S_+$  erstreckt sich nur auf diejenigen Endzustände mit positiver Energie  $E > 0$ . Da die  $\Psi$  auf  $\mathbf{k}$  normiert sind, muß  $\varrho_{E_2}$ , die Dichte der Elektronenendzustände in  $\mathbf{R}^{L, \tau}$  stehen.

Für den endlichen ausgedehnten Kern muß zu den Matrixelementen  $M_\tau$  in (23) noch die vom Kernradius  $R$  abhängige Größe  $\varrho(L, \tau)$  addiert werden. Sie läßt sich leicht aus den  $u_{21}(W)$  und  $\bar{w}_{21}$  entnehmen. Für den  $E1$ -Übergang lautet sie:

$$\varrho(1, \text{el.}) = \frac{\sum_{n=1}^A \left\{ \int_0^R \left[ \psi_2^{K*} \vec{\alpha}_n \cdot \vec{B}_1^{\text{el.}}(W r_n) \psi_1^K \int_0^{r_n} \psi_2^{e*} \left\{ \vec{\alpha}_e \mathbf{r}_e W - i \frac{d}{dr_e} r_e \right\} \frac{\Phi_{1M}^*(W r_e)}{\sqrt{2}} \psi_1^e d\tau_e \right] d\tau_K \right\}}{\sum_{n=1}^A \int_0^R \psi_2^{K*} \vec{\alpha}_n \cdot \vec{A}_1^{\text{el.}}(W r_n) \psi_1^K d\tau_K} - \frac{\sum_{n=1}^A \left\{ \int_0^R \left[ \psi_2^{K*} \vec{\alpha}_n \cdot \vec{A}_1^{\text{el.}}(W r_n) \psi_1^K \int_0^{r_n} \psi_2^{e*} \left\{ \vec{\alpha}_e \mathbf{r}_e W - i \frac{d}{dr_e} r_e \right\} \frac{\Psi_{1M}^*(W r_e)}{\sqrt{2}} \psi_1^e d\tau_e \right] d\tau_K \right\}}{\sum_{n=1}^A \int_0^R \psi_2^{K*} \vec{\alpha}_n \cdot \vec{A}_1^{\text{el.}}(W r_n) \psi_1^K d\tau_K}$$

Hierbei sind jedoch diejenigen Glieder, die von dem anomalen magnetischen Moment herrühren, jeweils zu  $\vec{\alpha}_n \cdot \vec{A}_1^{\text{el.}}$  und  $\vec{\alpha}_n \cdot \vec{B}_1^{\text{el.}}$  addiert zu denken (s. (13)). Der Querstrich unter dem  $\vec{A}_1^{\text{el.}}$  bzw.  $\vec{B}_1^{\text{el.}}$  soll anzeigen, daß die Kernmatrixelemente bereits ausreduziert sind. Für jedes  $L, \tau$  ist

$$\lim_{R \rightarrow 0} \varrho(L, \tau) = 0.$$

Dieser Grenzübergang zum punktförmigen Kern ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn  $\varrho(L, \tau) \ll M_\tau$  gilt. In §4 wird der Einfluß des endlichen ausgedehnten Kerns für den  $E1$ -Übergang abgeschätzt.

### § 3. Bornsche Näherung und Coulomb-Korrektur für den $E1$ - und $M1$ -Übergang

Beim Übergang zur Bornschen Näherung, d.h.  $Z \rightarrow 0$ , werden die Eigenfunktionen (22) gewöhnliche ebene Wellen:

$$\psi_1 = e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{k}_1); \quad \psi_2^* = e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} u^*(\mathbf{k}_2). \quad (26)$$

Man erhält dann für die Matrixelemente für den  $E1$ - und  $M1$ -Übergang in Bornscher Näherung mit (24) und Anhang 2 (5):

$$\left. \begin{aligned} M_{\text{el.}} &= \frac{2\sqrt{3}}{i} \frac{1}{(K^2 - W^2)} \left\{ (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \mathbf{c}_M^* u(\mathbf{k}_1)) - \frac{1}{W} (u^*(\mathbf{k}_2) u(\mathbf{k}_1)) (\mathbf{c}_M^* \cdot \mathbf{k}) \right\} \\ M_{\text{magn.}} &= \frac{2\sqrt{3}}{W} \frac{1}{(K^2 - W^2)} \left\{ (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{c}_M^*) u(\mathbf{k}_1)) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

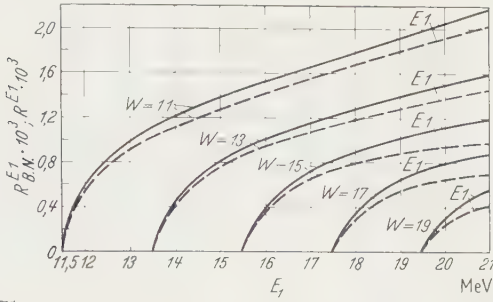


Fig. 1. Spektrum  $R_{BN}^{E1}$  in Bornscher Näherung (ausgezogene Kurve) und das durch Coulomb-Korrektur, Abschirmung und Einfluß des endlich ausgedehnten Kerns (für  $\text{Cu}_{29}^{63}$ ) korrigierte Spektrum  $R^{E1}$  (gestrichelt) als Funktion von  $E_1$  ( $W$  ist Parameter) für  $E1$ -Übergänge (elektrisch Dipol)

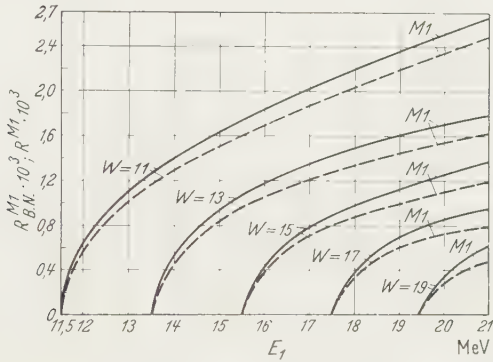


Fig. 2. Spektrum  $R_{BN}^{M1}$  in Bornscher Näherung (ausgezogene Kurve) und das (für  $\text{Cu}_{29}^{63}$ ) korrigierte Spektrum  $R^{M1}$  (gestrichelt) für  $M1$ -Übergänge (magnetisch Dipol) einschließlich aller bei Fig. 1 angeführten Korrekturen als Funktion von  $E_1$  ( $W$  ist Parameter)

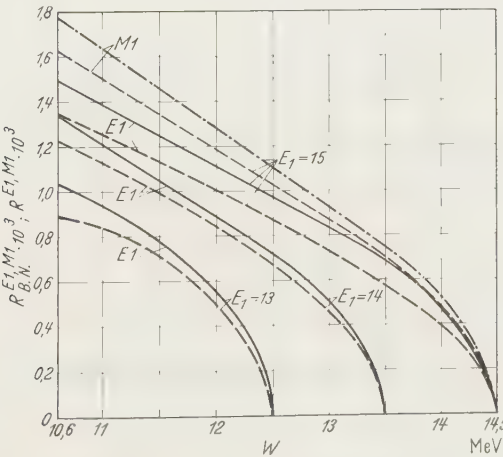


Fig. 3. Spektren  $R_{BN}^{E1, M1}$  in Bornscher Näherung und die (für  $\text{Cu}_{29}^{63}$ ) korrigierten Spektren  $R^{E1, M1}$  als Funktion von  $W$  ( $E_1$  ist Parameter)



Dabei ist

$$\left. \begin{aligned} K = |\mathfrak{K}| = |\mathfrak{k}_1 - \mathfrak{k}_2| &= \sqrt{k_1^2 + k_2^2 - 2k_1 k_2 \cos \vartheta} \\ d\Omega &= 2\pi \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Mit (23) und (27) erhält man nach Ausführung der Spinsummutation und Winkelintegration für den  $E1$ -Übergang in Bornscher Näherung:

$$R_{\text{BN}}^{E1}(E_1, W) = \frac{3}{4} \alpha \frac{1}{W} \left\{ -2 \frac{k_2}{k_1} + \frac{E_1^2 + E_2^2}{2k_1^2} \ln \frac{E_1 E_2 + k_1 k_2 - m^2}{E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2} \right\} \quad (29)$$

(s. Fig. 1 und 3). Für den  $M1$ -Übergang in Bornscher Näherung ergibt sich:

$$R_{\text{BN}}^{M1}(E_1, W) = \frac{3}{4} \alpha \frac{1}{W} \left\{ \frac{E_1^2 + E_2^2 - 2m^2}{2k_1^2} \ln \frac{E_1 E_2 + k_1 k_2 - m^2}{E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2} \right\} \quad (30)$$

(s. Fig. 2 und 3).

Wir geben nun die Matrixelemente für  $E1$ - und  $M1$ -Übergänge nach (24), (22) und Anhang 2 und 4 an. Man erhält:

$$\left. \begin{aligned} M_{\text{el.}} &= N_1 N_2 \frac{1}{2\pi i} \left\{ (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) I_1 - \left[ -\frac{2Z\alpha}{W_1} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) + \right. \right. \\ &\quad + \frac{i\beta_2}{2} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_2} \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) - \\ &\quad \left. - \frac{i\beta_1}{2} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_1} \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) \right] I_2 - \\ &\quad - \left[ -\frac{2Z\alpha}{W_1} \frac{i\beta_1}{2} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_1} \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) + \right. \\ &\quad + \frac{2Z\alpha}{W_1} \frac{i\beta_2}{2} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_2} \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) - \\ &\quad \left. - \frac{\beta_1 \beta_2}{4} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_2} \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_1} \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) \right] I_3 + \\ &\quad + \frac{1}{4} \frac{2Z\alpha}{W_1} \beta_1 \beta_2 (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_2} \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_1} \vec{\alpha} \cdot \mathfrak{c}_M^* u(\mathfrak{k}_1)) I_4 \Big\} + \\ &\quad + N_1 N_2 \frac{1}{2\pi W} \left\{ (u^*(\mathfrak{k}_2) u(\mathfrak{k}_1)) i (\mathfrak{c}_M^* \cdot \mathfrak{R}) I_1 + (u^*(\mathfrak{k}_2) u(\mathfrak{k}_1)) \times \right. \\ &\quad \times \left[ (\pm) k_{2,1} (\mathfrak{c}_M^* \cdot \nabla_{k_2, k_1}) + i (\mathfrak{c}_M^* \cdot \mathfrak{R}) \frac{2Z\alpha}{W_1} \right] I_2 + \\ &\quad + \left[ \frac{i\beta_1}{2} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_1} u(\mathfrak{k}_1)) (\mathfrak{c}_M^* \cdot \nabla_S) W - \right. \\ &\quad \left. - \frac{i\beta_2}{2} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_2} u(\mathfrak{k}_1)) (\mathfrak{c}_M^* \cdot \nabla_S) W + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2Z\alpha}{W_1} (\pm) k_{2,1} (\mathfrak{c}_M^* \cdot \nabla_{k_2, k_1}) (u^*(\mathfrak{k}_2) u(\mathfrak{k}_1)) \right] \bar{I}_3 + \\ &\quad + \left[ -\frac{i\beta_2}{2} \frac{2Z\alpha}{W_1} W (\mathfrak{c}_M^* \cdot \nabla_S) (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_2} u(\mathfrak{k}_1)) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta_2}{2} (u^*(\mathfrak{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{k_2} u(\mathfrak{k}_1)) (\mathfrak{c}_M^* \cdot \nabla_S) + \right. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2Z\alpha}{W_1} \frac{i\beta_1}{2} W(u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) - \\
& - \frac{\beta_1}{2} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) + \\
& + \frac{\beta_1 \beta_2}{4} W(u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_2} \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) \Big] \bar{I}_4 - \\
& - \left[ -\frac{\beta_2}{2} \frac{2Z\alpha}{W_1} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_2} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) + \right. \\
& + \frac{\beta_1}{2} \frac{2Z\alpha}{W_1} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) - \\
& - \frac{\beta_1 \beta_2}{4} \frac{2Z\alpha}{W_1} W(u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_2} \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) - \\
& - \frac{i\beta_1 \beta_2}{4} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_2} \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) \Big] \bar{I}_5 + \\
& + \frac{i\beta_1 \beta_2}{4} \frac{2Z\alpha}{W_1} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_2} \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} u(\mathbf{k}_1)) (c_M^* \cdot \nabla_S) \bar{I}_6 \Big\}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
M_{\text{magn.}} = N_1 N_2 \frac{\sqrt{3}}{2\pi W} \Big\{ & (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot (c_M^* \times \nabla_S) u(\mathbf{k}_1)) \times \\
& \times \left[ iW(\bar{I}_2 + \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_3) - \bar{I}_3 - \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_4 \right] - \\
& - \frac{i\beta_2}{2} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_2} \vec{\alpha} \cdot (c_M^* \times \nabla_S) u(\mathbf{k}_1)) \times \\
& \times \left[ iW(\bar{I}_3 + \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_4) - \bar{I}_4 - \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_5 \right] + \\
& + \frac{i\beta_1}{2} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} \vec{\alpha} \cdot (c_M^* \times \nabla_S) u(\mathbf{k}_1)) \times \\
& \times \left[ iW(\bar{I}_3 + \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_4) - \bar{I}_4 - \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_5 \right] + \\
& + \frac{\beta_1 \beta_2}{4} (u^*(\mathbf{k}_2) \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_2} \vec{\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{k}_1} \vec{\alpha} \cdot (c_M^* \times \nabla_S) u(\mathbf{k}_1)) \times \\
& \times \left[ iW(\bar{I}_4 + \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_5) - \bar{I}_5 - \frac{2Z\alpha}{W_1} \bar{I}_6 \right] \Big\}.
\end{aligned} \tag{32}$$

Für  $Z \rightarrow 0$  (das ist  $n \rightarrow 0$ ) ergeben sich die Matrixelemente für die Bornsche Näherung.

Dabei ist:

$$\left. \begin{aligned}
I_\mu &= \int \mathcal{F}(\mathbf{r}, r) \frac{e^{iW r}}{r^\mu} d\tau = \int \mathcal{F}(\mathbf{r}, r) \frac{e^{-\lambda_0 r}}{r^\mu} d\tau; \quad \mu = 1, \dots, 6; \\
\lambda_0 &= -iW; \quad \mathcal{F}(\mathbf{r}, r) = e^{i\mathfrak{R}r} {}_1F_1(\text{final}) {}_1F_1(\text{initial}) \\
\bar{I}_\mu &= \int G(\mathbf{r}, r) \frac{e^{-\lambda_0 r}}{r^\mu} d\tau; \quad G(\mathbf{r}, r) = \lim_{s \rightarrow 0} e^{iqr} {}_1F_1(\text{final}) {}_1F_1(\text{initial}) \\
\mathfrak{R} &= \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2; \quad q = \mathfrak{R} - \vec{s}.
\end{aligned} \right\} \tag{33}$$

$I_1$  wurde bereits von A. NORDSIECK<sup>12</sup> zur Theorie der Bremsstrahlung (s. 6) angegeben. Es lautet:

$$I_1 = \int \mathcal{F}(r, r) \frac{e^{-\lambda_0 r}}{r} d\tau = \frac{2\pi}{\alpha_0} e^{\pi n_1} \left( \frac{\alpha_0}{\gamma + \delta_0} \right)^{-i n_1} \left( \frac{\gamma + \delta_0}{\gamma} \right)^{-i(n_1 - n_2)} \times \left. \begin{aligned} &\times {}_2F_1(1 + i n_1, -i n_2; 1; z) \\ \text{mit} \\ \alpha_0 &= \frac{1}{2}(q^2 + \lambda_0^2); \quad \gamma = \mathfrak{k}_1 \cdot \mathfrak{q} + i \lambda_0 k_1 - \alpha_0 \\ \delta_0 &= k_1 k_2 + \mathfrak{k}_1 \cdot \mathfrak{k}_2 - \beta_0; \quad \beta_0 = \mathfrak{k}_2 \cdot \mathfrak{q} - i \lambda_0 k_2 \\ \mathfrak{q} &= \mathfrak{R} - \vec{s}; \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{k}_1 - \mathfrak{k}_2; \quad \lambda_0 = -i W \\ z &= \frac{\alpha_0 \delta_0 - \beta_0 \gamma}{\alpha_0 (\gamma + \delta_0)} = \frac{k_1 k_2 (1 - \cos \vartheta)}{E_1 E_2 - k_1 k_2 \cos \vartheta - m^2}; \quad 0 \leq z < 1 \\ y &= 1 - z = \frac{\gamma (\alpha_0 + \beta_0)}{\alpha_0 (\gamma + \delta_0)} = \frac{E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2}{E_1 E_2 - k_1 k_2 \cos \vartheta - m^2}; \quad 0 \leq y < 1. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Nach Anhang 5 rechnen wir in  $M_{el}$  nur mit

$$|I_1|^2 = \frac{16\pi^2}{(K^2 - W^2)^2} e^{2\pi n_1} |{}_2F_1(1 + i n_1, -i n_2; 1; z)|^2, \quad (3a)$$

welches allein wesentlich zum Wirkungsquerschnitt beiträgt. Es gilt in Bornscher Näherung  $\lim_{n \rightarrow 0} |I_1|^2 = 16\pi^2 / (K^2 - W^2)^2$ .

Für  $\vartheta = 0^\circ$  ist  $y = 1$ ,  $z = 0$  und damit  ${}_2F_1 = 1$  und

$$|I_1|^2 = \frac{16\pi^2}{(K^2 - W^2)^2} e^{2\pi n_1}. \quad (35a)$$

Man erhält damit

$$R^{E1} = \delta R_{BN}^{E1} \quad \text{mit} \quad \delta = \left( \frac{2\pi n_1}{e^{2\pi n_1} - 1} \right) \left( \frac{2\pi n_2}{e^{2\pi n_2} - 1} \right) e^{2\pi n_1}. \quad (36)$$

Das ist aber die erste Korrektur zur Bornschen Näherung infolge der Coulombschen Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern (s. Anhang 6). Sie liefert eine Abnahme von  $R_{BN}^{E1}$  für  $\text{Cu}_{29}^{63}$  von 14%.

Da im folgenden die Theorie so formuliert wird, daß man für  $z = 0$  die Bornsche Näherung und die Coulomb-Korrektur erster Ordnung und für  $z > 0$  die höheren Korrekturen erhält, wird die  ${}_2F_1$ -Funktion aufgespalten:

$$\left. \begin{aligned} &{}_2F_1(1 + i n, -i n, 1; z) \\ &= {}_2F_1(i n, -i n, 1; z) - i n z {}_2F_1(1 + i n, 1 - i n, 2; z) \\ &= V(z) - i n z W(z) = {}_2F_1(a, b, c; z) \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

in eine Funktion  $V(z)$  mit absoluter Konvergenz bei  $z = 1$  und eine Funktion  $W(z)$  mit Konvergenz auf dem ganzen Einheitskreis mit Ausnahme von  $z = 1$ , da dort logarithmisch divergent. In  $V(z)$  ist  $(a + b - c)$

<sup>12</sup> NORDSIECK, A.: Phys. Rev. **93**, 785 (1954).

$< 0$ , in  $W(z)$  aber  $(a + b - c) = 0$  (s. Anhang 7)<sup>13</sup>. Außerdem haben wir  $n_1 \approx n_2 = n$  gesetzt, was bei den hier in Frage kommenden Energien wegen  $\beta_1 \approx \beta_2 \approx 1$  keinen merklichen Fehler bringt (Fehlergrößenordnung  $1/\varepsilon_1^2$ ). Die gesamte  ${}_2F_1$ -Funktion aus  $V(z)$  und  $W(z)$  gebildet in (37) konvergiert für  $n_1 \approx n_2$  sehr langsam bei  $z = 1$ . Damit hat man mit (29), (31) und (35):

$$\frac{dR^{E1}}{d\Omega} = \hat{R}_{BN}^{E1} \left( \frac{V^2(z) + n^2 z^2 W^2(z)}{V^2(1)} \right) = \hat{R}_{BN}^{E1} R_K^{E1}, \quad (38)$$

wobei  $\hat{R}_{BN}^{E1}$  das noch nicht über  $d\Omega$  integrierte  $E1$ -Spektrum darstellt. Für  $z = 0$  folgt daraus Gl. (36), da

$$\frac{1}{V^2(1)} = N^4 e^{2\pi n} = \delta. \quad (39)$$

Aus (38) gewinnt man:

$$\left. \begin{aligned} R^{E1} &= \frac{3}{4} \alpha \frac{1}{2k_1^2} \delta W \left\{ \frac{E_1^2 + E_2^2}{W^2} \hat{I}_1 - \frac{2m^2}{A} \hat{I}_2 - \frac{A}{2W^2} \hat{I}_3 \right\} \\ \text{mit} \quad \hat{I}_1 &= \int_{y_1}^1 \frac{dy}{y} \{ V^2(1-y) + n^2(1-y)^2 W^2(1-y) \} \\ \hat{I}_2 &= \int_{y_1}^1 dy \{ V^2(1-y) + n^2(1-y)^2 W^2(1-y) \} \\ \hat{I}_3 &= \int_{y_1}^1 \frac{dy}{y^2} \{ V^2(1-y) + n^2(1-y)^2 W^2(1-y) \} \\ y_1 &= \frac{E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2}{E_1 E_2 + k_1 k_2 - m^2}; \quad A = 2(E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2). \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Da für den  $(e, n)$ -Prozeß stets  $E \gg m$  ist, setzen wir in den folgenden Rechnungen  $y_1 \ll 1$  voraus. Dafür gilt nach BETHE-MAXIMON<sup>6</sup>:

$$W(1 - y_1) = -V(1) \{ \ln y_1 + c_0 \} + 0(y_1 \ln y_1)$$

$$\text{mit} \quad c_0 = 2n^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu(\nu^2 + n^2)}$$

und ebenso (s. Anhang 7):

$$\left. \begin{aligned} V(1 - y_1) &= V(1) [1 + n^2 y_1 \{ \ln y_1 + 1 + c_1 \}] + 0(y_1 \ln y_1) \\ \text{mit} \quad c_1 &= -\frac{2}{1 + n^2} + 1 + 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n^2 - (\nu + 1)}{(\nu + 2) [(\nu + 1)^2 + n^2]}. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Ferner gilt nach<sup>14</sup>:

$$\frac{V^2}{1-z} + n^2 z^2 W^2 = \frac{d}{dz} (z V W) + n^2 z W^2 \cdot (z - 1) \quad (42)$$

<sup>13</sup> MAGNUS-OBERHETTINGER: Funktionen der Mathematischen Physik, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1948.

<sup>14</sup> WHITTAKER-WATSON: Mod. Analysis, Bd. 4.

und mit

$$\int_0^{1-y_1} \frac{d}{dz} (z V W) dz = (1-y_1) V(1-y_1) W(1-y_1) = V(1) W(1-y_1) + O(y_1 \ln y_1) \\ = -V^2(1) \ln y_1 - V^2(1) c_0 + V(1) O(y_1 \ln y_1) + \dots$$

erhält man aus (40)

$$\begin{aligned} R^{E1} &= R_{BN}^{E1} + \frac{3}{4} \alpha \frac{1}{W} \frac{1}{2k_1^2 V^2(1)} \left\{ \frac{E_1^2 + E_2^2}{W^2} I_{1K} - \frac{2m^2}{A} I_{2K} - \frac{A}{2W^2} I_{3K} \right\} \\ I_{1K} &= -V^2(1) c_0 + V(1) O(y_1 \ln y_1) + n^2 \int_{y_1}^1 W^2(1-y) \frac{1-3y+2y^2}{y} dy \\ I_{2K} &= \int_{y_1}^1 dy \{ V^2(1) O(y n^2, y^2 n^4, \dots) + n^2(1-y)^2 W^2(1-y) \} \\ I_{3K} &= \int_{y_1}^1 \frac{dy}{y^2} \{ V^2(1) O(y n^2, y^2 n^4, \dots) + n^2(1-y)^2 W^2(1-y) \} \\ O(y n^2, y^2 n^4, \dots) &= 2n^2 y \ln y + 2n^2 y (c_1 + 1) + n^4 (y \ln y)^2 \\ &\quad + y^2 n^4 (c_1 + 1)^2 + 2n^4 (c_1 + 1) y^2 \ln y + \dots \end{aligned} \quad (43)$$

und nach näherungsweise Berechnung der  $I_{\mu K}$  schließlich:

$$\begin{aligned} R^{E1} &= \frac{3}{4} \alpha \frac{1}{W} \left\{ -2 \frac{k_2}{k_1} + \frac{E_1^2 + E_2^2}{2k_1^2} \ln \frac{E_1 E_2 + k_1 k_2 - m^2}{E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2} \right\} - \\ &\quad - \frac{3}{4} \alpha \frac{1}{W} \left\{ \frac{E_1^2 + E_2^2}{2k_1^2} \left[ c_0 + n^2 \left\{ -\frac{1}{3} (\ln y_1)^3 - \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. - (\ln y_1)^2 [c_0 - 3y_1] - \ln y_1 [c_0^2 + 6y_1(1-c_0)] + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + 6y_1(1-c_0) + 3c_0^2 y_1 - 2c_0^2 + 5c_0 - \frac{11}{2} \right\} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{W^2 m^2}{2k_1^2 (E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2)} n^2 \left[ \frac{52}{27} - \frac{8}{27} n^2 + c_1 \left( 1 - \frac{2}{9} n^2 \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{3} c_1^2 n^2 + \frac{11}{9} c_0 + \frac{1}{3} c_0^2 \right] + \frac{(E_1 E_2 - k_1 k_2 - m^2)}{2k_1^2} n^2 \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[ (\ln y_1)^2 \left\{ \frac{1 - y_1^2(1+n^2)}{y_1} + 1 - 2c_0 \right\} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \ln y_1 \left\{ 2c_0^2 - 2(c_1+1) + 2y_1(1-n^2[c_1+2] - c_0) + \frac{2}{y_1} (1+c_0) \right\} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2}{3} (\ln y_1)^3 + 2n^2 \left\{ -c_1(1-y_1) + \frac{(c_1+1)^2}{2} (1-y_1) \right\} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + \frac{2}{y_1} \left( 1 + c_0 + \frac{c_0^2}{2} \right) - 4c_0 + 2y_1 \left( c_0 - 1 - \frac{c_0^2}{2} \right) \right\} \right] \right\} \\ &= R_{BN}^{E1} + R_{CK}^{E1}, \end{aligned} \quad (44)$$



wobei  $R_{CK}^{E1} < 0$  gültig in  $E_1, E_2 \geq 1$  MeV, da  $n_1 \approx n_2 = n$  gesetzt wurde und wobei alle Glieder, die mindestens wie  $\gamma_1^2$  oder  $\gamma_1^2 \ln \gamma_1$  und noch kleiner wegen  $\gamma_1 \ll 1$  und alle nachfolgenden mit  $n^4, n^6$  etc. weggelassen wurden. Der damit begangene Fehler im korrigierten Spektrum für den  $(e, n)$ -Prozeß an  $\text{Cu}_{29}^{63}$  liegt unter 0,2% (für  $E_1 \approx 15$  MeV,  $W = 12,2$  MeV ist  $\gamma_1^{\text{Cu}_{29}^{63}} = 0,022$ ;  $\gamma_1^{\text{Pb}_{82}} = 10^{-3}$ ). Für  $\text{Cu}_{29}^{63}$  ergab sich für einen mittleren Energieverlust von  $W = 12,2$  MeV,  $E_S \leq E_1 \leq 15$  MeV eine Abnahme der Bornschen Näherung infolge der Coulomb-Korrektur von etwa 14,3%. Für die numerischen Rechnungen wurde benutzt:

$$\begin{aligned} c_0^{\text{Cu}_{29}^{63}} &= 0,104; \quad c_1^{\text{Cu}_{29}^{63}} = -1,950; \\ n_{\text{Cu}_{29}^{63}}^2 &= 4,5 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

$c_0$  wurde bereits von BETHE-MAXIMON<sup>6</sup> berechnet.

Für den Energiebereich

$$E_S \leq E_1 \leq 17 \text{ MeV}; \quad 11 \leq W \leq 15 \text{ MeV}$$

läßt sich für den  $(e, n)$ -Prozeß an  $\text{Cu}_{29}^{63}$  die Gl. (44) zu

$$\left. \begin{aligned} R^{E1} &= \delta R_{BN}^{E1} + R_{K_1}^{E1} \\ R_{K_1}^{E1} &= -1,2 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

vereinfachen; das ist etwa 1% Abnahme von  $\delta R_{BN}^{E1}$ . Dies erreicht man durch eine für den oben angeführten Energiebereich geeigneter Entwicklung von  ${}_2F_1$  in (35) (s. Anhang 7):

$${}_2F_1(1 + i n_1, -i n_2; 1; z) \rightarrow 1 - n_1 n_2 \gamma + i n_2 \ln \gamma - n_1 n_2 \gamma \ln \gamma - \left. \begin{aligned} &- n_1 n_2 \gamma^2 + \frac{1}{2} n_1 n_2 \gamma^2 \ln \gamma \dots \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Damit wird nach (35) und (46) wegen  $\gamma < 1$  und  $n_1 = n_2 = n$

$$|I_1|^2 = \frac{16\pi^2}{(K^2 - W^2)^2} e^{2\pi n} \{1 - 2n^2 \gamma + n^2 (\ln \gamma)^2\}, \quad (46a)$$

wobei Glieder wie  $n^4 \gamma^2 \ln \gamma$ ,  $n^2 \gamma^2$ ,  $n^4 \gamma^4$ ,  $n^4 \gamma^3 \ln \gamma$ ,  $n^4 \gamma^4 \ln \gamma$  und noch kleinere in (46a) vernachlässigt worden sind. Daraus folgt mit (23) die Gl. (45). Für diesen Energiebereich liefert bereits der Normierungsfaktor  $N$  in (22) und der aus  $|I_1|^2$  (s. (35a)) entstammende Faktor  $\exp(2\pi n_1)$  die Coulomb-Korrektur. Für den  $M1$ -Übergang ergab sich in diesem Bereich dasselbe Resultat:

$$R^{M1} = \delta R_{BN}^{M1} \quad (47)$$

s. Fig. 2 und 3).

Für alle  $E_2$  im Energiebereich  $0,5 \leq E_2 \leq 1$  MeV darf man nicht mehr  $n_1 \approx n_2$  setzen, denn es strebt  $n_2 \rightarrow -\infty$  mit  $\beta \rightarrow 0$  (s. Fig. 4, von HORTON und PHIBBS;

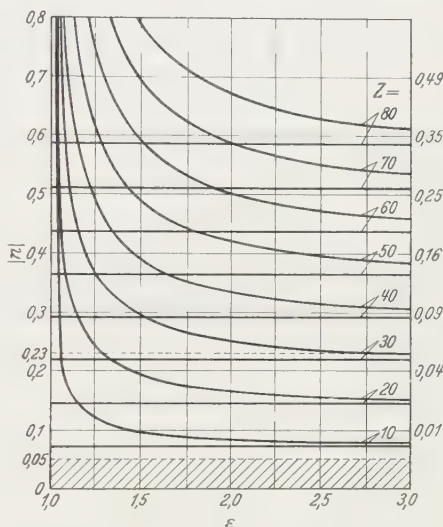


Fig. 4. Die Abszisse links zeigt  $|n|$  und  $|n\beta|$ , diejenige rechts  $|n|^2$  und  $|n\beta|^2$ . Die Ordinate gibt die kinetische Energie  $E$  in Einheiten von  $m$  an

Anhang 6). Die numerische Berechnung für diese Energien  $E_2$  ergab für  $E_2 = 0,5$  MeV ein  $R_{CK}^{E_1} = 0$ . Die Kurve beginnt bei  $E_2 \geq 0,5$  MeV mit derselben Steigung wie (46) und geht an der Stelle  $E_2 = 1$  MeV in die mit (44) und (47) berechnete über (s. Fig. 1-3).

#### § 4. Korrektur infolge der Abschirmung. Einfluß des endlichen ausgedehnten Kerns

Die auf den Target geschossenen Elektronen werden je nach ihrer Energie  $E_1$  und ihrem Stoßparameter  $a$  nicht nur das reine Coulomb-Feld des Atomkerns vorfinden, sondern ein durch die Hüllenelektronen des Kerns abgeschirmtes Coulomb-Potential. Ist  $Z$  die Kernladungszahl und  $F(q)$  der Atomformfaktor<sup>15</sup>, dann wirkt auf das Elektron nur noch ein effektives  $Z'$  mit

$$Z' = (Z - F(q)) < Z \quad \text{mit} \quad F(q) = \int \varrho(r) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\tau. \quad (45)$$

Nimmt man für  $\varrho(r)$  (Dichte der Atomelektronen im Abstand  $r$  vom Kern) eine Fermi-Verteilung an und benutzt das Thomas-Fermi-Modell, was für schwere Kerne recht gut gilt, so kann man schreiben

$$F(q) = Z \mathcal{F}(q/Z^{\frac{1}{3}}), \quad (46)$$

wobei  $a_0/Z^{\frac{1}{3}}$  angenähert der Radius eines Fermi-Atoms ist und  $\mathcal{F}$  der Atomformfaktor für ein einzelnes Elektron.

Zuerst soll abgeschätzt werden, wann die Abschirmung eine Rolle spielt. Es ist  $\mathcal{F} \sim 1$ , wenn  $q \approx 1/R$  mit  $R = a_0/Z^{\frac{1}{3}}$  ist, d. h.  $q \approx Z^{\frac{1}{3}}/a_0 = \alpha_1$  und mit  $a_0 = 1/m\alpha$  wird dann

$$q \ll \alpha_1 = Z^{\frac{1}{3}}/a_0 = m\alpha Z^{\frac{1}{3}}, \quad (47)$$

wenn sich die Abschirmung bemerkbar macht. Dann ist  $Z' \ll Z$ .  $Z' = Z$  das ist  $Z = F$  heißt vollkommene Abschirmung, also Bornsche Näherung. Andererseits wird  $q$  zum Minimum  $q_{\min}$ , wenn die Impulse des Elektrons vor und nach der Emission eines Teilchens dieselbe Richtung wie das Teilchen haben, also

$$q_{\min} = \delta_1 = k_1 - k_2 - W \approx \frac{m^2 W}{2E_1 E_2}. \quad (48)$$

$\delta_1$  ist der minimalste Impulsbetrag, den das Atom aufnehmen kann. Das  $\delta_1$ , das auf das Atom übertragen wird, sinkt mit wachsender Energie und fallendem Energieverlust (das ist aber der Übergang zur Bornschen Näherung) und wird kleiner als  $\alpha_1$ , wenn

$$\frac{E_1 E_2}{W} > \frac{m}{2\alpha Z^{\frac{1}{3}}} \quad (49)$$

gilt. Das ist aber die Bedingung dafür, daß sich die Abschirmung bemerkbar macht. Dann gilt aber auch näherungsweise die Bornsche

<sup>15</sup> BETHE, H. A., u. W. HEITLER: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **146**, 83 (1935).

Näherung und die Coulomb-Korrektur fällt nicht mehr ins Gewicht. Diejenigen Korrekturen, die von der Abschirmung durch die Elektronenhülle und von der Coulombschen Wechselwirkung mit dem Kern herühren, sind nahezu voneinander unabhängig. Ist die eine von ihnen bedeutend, so ist es die andere nicht mehr. Man erhält zur Coulomb-Korrektur infolge der Abschirmung

$$\mathbf{R}_{AK}^{E1} \approx \frac{3}{4} \alpha \frac{1}{W} n^4 \left\{ 2 y_1 [(\ln y_1)^2 - 2(\ln y_1 - 1)] + 2 c_0 y_1 (\ln y_1 - 1) + \right. \\ \left. + (\ln y_1)^2 + 2(c_1 + 1) \ln y_1 + (c_1 + 1)^2 y_1 + 2(c_1 + 1) y_1 (\ln y_1 - 1) \right\} \quad (50)$$

als Korrektur, wenn man (37) benutzt und in (40) die Integrale  $\hat{I}_{1,2,3}$  von 0 bis  $y_1$  erstreckt und die Bornsche Näherung  $\mathbf{R}_{BN}^{E1}$  abzieht. Für  $E_1 = E_2 \gg m$  und  $\vartheta > 0^\circ$  ist  $y = 0$ , das ist aber totale Abschirmung. Es ergeben sich für  $\text{Cu}_{29}^{63}$  etwa 18% Korrektur zur Coulomb-Korrektur infolge der Abschirmung in dem zu Gl. (45) angegebenen Energiebereich. Die Abschirmung vergrößert  $\mathbf{R}_{BN}^{E1} + \mathbf{R}_{CK}^{E1}$  um  $2\% \cdot (\mathbf{R}_{AK}^{E1} > 0)$ .

Sehr einfach erhält man zu den Gln. (45) und (47) in dem dort angegebenen Energiebereich die Abschirmung, indem man das  $\delta$  neu berechnet. Für kleine  $\xi = q/4\pi Z^{\frac{1}{2}}$  gilt nach BETHE<sup>16</sup>  $\mathcal{F}(\xi) \approx 1 - 160\xi^2$ . Mit  $n = -Z'\alpha = -Z\alpha(1 - \mathcal{F}(\xi))$  gewinnt man  $\delta(\xi)$ . Es ergibt sich für  $\text{Cu}_{29}^{63}$  in dem angegebenen Energiebereich  $\delta'_{\text{Cu}_{29}^{63}} \approx 0,88$  ( $\delta_{\text{Cu}_{29}^{63}} = 0,86$ ), d.h. die Abschirmung korrigiert das Spektrum um 2% beim  $E1$ - und  $M1$ -Übergang.

Eine Abschätzung für den endlichen ausgedehnten Kern wird nur für den  $E1$ -Übergang angegeben (s. <sup>17</sup>). Wir gehen aus von  $\varrho(1, \text{el.})$  nach (25) und nehmen nach B. STECH<sup>7</sup> an, daß  $\psi_1^K, \psi_2^{K*}$  in ihrer  $r_n$ -Abhängigkeit konstant sind. Ferner ist für  $W = E_1 - E_2 \approx 14 \text{ MeV} = 23,2 \cdot 10^{-6} \text{ erg}$  und für  $R = R_0 \cdot A^{\frac{1}{3}} = 4,77 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$  ( $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ ) stets  $WR < 1$  (für  $\text{Cu}_{29}^{63}$ ); dann kann man die sphärische Bessel- und Hankel-Funktion angenähert in ihrer asymptotischen Darstellung für kleine Argumente benutzen. Man erhält:

$$\varrho(1, \text{el.}) \approx - \int_0^R \psi_2^{e*} \left\{ \vec{\alpha}_e \cdot \vec{r}_e W - i \frac{d}{dr_e} r_e \right\} \frac{\Psi_{1M}^*(Wr_e)}{\sqrt{2}} \psi_1^e d\tau_e. \quad (51)$$

Dann ist mit (23) und (54):

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mathbf{R}}^{E1}(E_1, W) &= \alpha \frac{\pi^2}{2} W \frac{E_1}{k_1} \int d\Omega \frac{1}{2} S_+ \sum_{M=-1}^{+1} |\bar{M}^{E1}|^2 \varrho_{E_2} \\ \bar{M}^{E1} &= \int_R^\infty \psi_2^* \left\{ \vec{\alpha} \cdot \hat{A}_{1M}^{\text{el.}*} + \hat{\Phi}_{1M}^* \right\} \left\{ 1 + \frac{i\lambda}{r} \right\} \psi_1 d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

<sup>16</sup> BETHE, H. A.: Ann. Phys. **5**, 385 (1930).

<sup>17</sup> DALITZ, R. H., u. R. YENNIE: Phys. Rev. **105**, 5, 1598 (1957).

In Bornscher Näherung ergibt sich näherungsweise in dem zu Gl. (47) angegebenen Energiebereich

$$\bar{R}^{E1} = R_{BN}^{E1} \cdot 0,98; \quad (\bar{R}^{M1} \approx R_{BN}^{M1} \cdot 0,97).$$

Bei den magnetischen Multipolübergängen muß man aber wegen der unbekannten Natur der mesonischen Beiträge zu den magnetischen Momenten eine große Unsicherheit in Kauf nehmen, was für die elektromagnetischen Übergänge nach R. G. SACHS und N. AUSTERN<sup>18</sup> nicht zutrifft. Die Abschätzung zu  $R^{M1}$  ist deshalb zweifelhaft.

Man kann sagen, daß der Einfluß des endlichen ausgedehnten Kerns die Bornsche Näherung um  $\leq 2\%$  herunterdrückt. Bei Benutzung der Funktionen (22) lieferte eine Abschätzung eine Korrektur von  $\leq 4\%$ . Mit diesen Abschätzungen wären die dynamischen Effekte berücksichtigt. Nun müßte man noch die Eigenfunktionen als Lösung der Dirac-Gleichung für das Coulomb-Potential eines ausgedehnten Kerns verwenden, um das Resultat zu verbessern. Da jedoch eine endliche Kernladungsverteilung nur die  $s$ -Welle wesentlich beeinflußt, diese aber ohne Wirkung auf unser Ergebnis bleibt, spielt diese Korrektur keine Rolle.

### § 5. Vergleich mit dem Experiment

Die vorliegende Theorie wird verglichen mit den Messungen über  $(e, n)$ - und  $(\gamma, n)$ -Prozesse an  $\text{Cu}_{29}^{63}$  von SCOTT et al.<sup>3)</sup> (und die dort zitierte Literatur). Weitere Messungen s.<sup>10, 19, 20, \*</sup>

Da der Kern aus dem gesamten ihm dargebotenen Energiebereich von der Schwellenenergie  $E_S$  bis zur Anregungsenergie  $(E_1 - m)$  des Elektrons sich jedes  $W$  herausziehen kann, mißt man im Experiment stets [s. (1) und (2)]:

$$\int_{E_S}^{E_1 - m} \sigma_{e,n}^{L,\tau}(E_1, W) dW = \tilde{\sigma}_{e,n}^{L,\tau}(E_1) = \int_{E_S}^{E_1 - m} R^{L,\tau}(E_1, W) \sigma_{\gamma,n}^{L,\tau}(W) dW. \quad (53)$$

Für den  $(\gamma, n)$ -Prozeß gilt:

$$n(E_1) = \int_{E_S}^{E_1 - m} N_{BH}(E_1, W) \sigma_{\gamma,n}^{L,\tau}(W) dW \quad (54)$$

( $n(E_1)$  = Zahl der emittierten Neutronen;  $N_{BH}$  = Bremsstrahlungsspektrum nach BETHE-HEITLER).

\* Anmerkung bei der Korrektur. PENFOLD, A. S. u. E. L. GARWIN: Phys. Rev. **115**, 2, 420 (1959) ( $E_S^{\text{Cu}^{63}} = (10,78 \pm 0,03) \text{ MeV}$  für den  $(\gamma, n)$ -Prozeß).

<sup>18</sup> SACHS, R. G., u. N. AUSTERN: Phys. Rev. **81**, 705 (1954).

<sup>19</sup> BABER, W. C.: Phys. Rev. **111**, 6, 1642 (1958).

<sup>20</sup> HINES, R. L.: Phys. Rev. **105**, 5, 1534 (1957).

Nach (53) wurde aus dem nach <sup>3</sup> gemessenen  $\tilde{\sigma}_{e,n}^{L,\tau}(E_1)$  [(s. Fig. 5, Kurve (1)] das  $\sigma_{\gamma,n}^{L,\tau}(W)$  mittels des in den Fig. 1–3 dargestellten Spektrums  $R^{E1, M1}(E_1, W)$  berechnet [s. Fig. 5, Kurve (3)]. Es ergibt sich an der Riesenresonanz  $E_\gamma = 17$  MeV

$$\sigma_{\gamma,n}^{E1}(E_\gamma) = 84,4 [mb];$$

$$\sigma_{\gamma,n}^{M1}(E_\gamma) = 72,5 [mb].$$

Das  $E2$ -Spektrum wurde näherungsweise berechnet und ergab für den  $E2$ -Übergang ein  $\sigma_{\gamma,n}^{E2}(E_\gamma) \approx 8 [mb]$ . Zum Vergleich wurden in Fig. 5 auch das  $\sigma_{\gamma,n}$  für  $E1$ - und  $M1$ -Übergänge in Bornscher Näherung eingezeichnet [Kurven (4)].

Über das Bremsstrahlungsspektrum nach BETHE-HEITLER ergab sich nach <sup>3</sup> aus dem gemessenen  $\tilde{\sigma}_{e,n}(E_1)$  ein  $\sigma_{\gamma,n}(E_\gamma) = 80 [mb]$  [s. Fig. 5, Kurve (2)].

Mischt man 84 %  $E1$ -Strahlung mit 12 %  $M1$ - und 4 %  $E2$ -Strahlung (s. 3.13) <sup>21</sup>, so ergibt sich ein  $\sigma_{\gamma,n}^{E1, M1, E2}(E_\gamma) = 80 [mb]$ , wenn man für  $E1$ - $M1$ - und  $E2$ -Übergänge die Schwellenenergien gleichsetzt. Der Verlauf von  $\sigma_{\gamma,n}^{E1, M1, E2}(E)$  entspricht dem von Kurve (2) in Fig. 5. Direkte  $(\gamma, n)$ -Messungen von BERMANN und BROWN <sup>22</sup> an  $Cu_{26}^{63}$  ergaben ein

$$\sigma_{\gamma,n}(E_\gamma) \approx 100 [mb].$$

Der Fehler bei den Messungen von  $\tilde{\sigma}_{e,n}$  nach <sup>3</sup> wird mit 5 % angegeben. Das  $\sigma_{\gamma,n}(W)$  nach <sup>3</sup> ist mit einem Fehler von 15 bis 20 % behaftet. Das ist etwa auch die Fehlergrößenordnung von  $\sigma_{\gamma,n}$  bei anderen Kernen wie

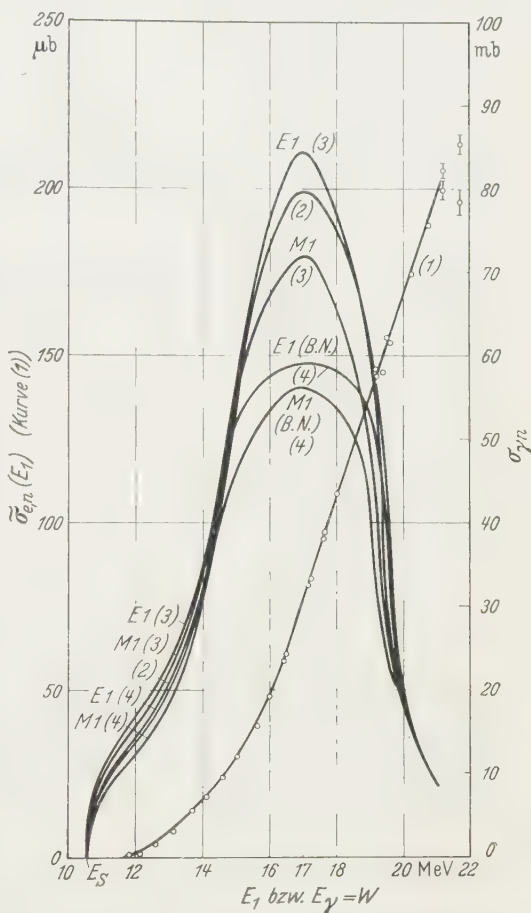


Fig. 5. Kurve (1) zeigt das von SCOTT et al. gemessene  $\tilde{\sigma}_{e,n}(E_1)$ , Kurve (2) das mittels des Bremsstrahlungsspektrums (BETHE-HEITLER) daraus berechnete  $\sigma_{\gamma,n}$ ; Kurven (3) zeigen das mittels der für  $Cu_{26}^{63}$  korrigierten Spektren  $R^{E1, M1}$  (Fig. 1–3) aus  $\tilde{\sigma}_{e,n}(E_1)$  berechnete  $\sigma_{\gamma,n}$  und Kurven (4) zum Vergleich dasjenige in Bornscher Näherung

<sup>21</sup> BROWN, K.L., u. R. WILSON: Phys. Rev. **93**, 443 (1954).

<sup>22</sup> BERMANN, A.I., u. K.L. BROWN: Phys. Rev. **96**, 83 (1954).



$\text{Ag}^{107}$ ,  $\text{Ag}^{109}$ ,  $\text{Ta}^{181}$ ,  $\text{Zn}^{64}$  und einige mehr. Nur bei dem Prozeß  $\text{C}^{12}(\gamma, n)\text{C}^{11} \rightarrow \text{B}^{11}$  mit  $E_S = (18,707 \pm 0,027) \text{ MeV}$  liegt der Fehler von  $\sigma_{\gamma, n}$  bei 10%. Nach (53) genügt es demnach zur Bestimmung von  $\tilde{\sigma}_{e, n}$  bzw.  $\sigma_{\gamma, n}$  mittel des bekannten  $\text{R}^{L, \tau}(E_1, W)$  nur eine der beiden Größen zu messen. Außerdem würde das Spektrum die Möglichkeit liefern, nach (53) und (54) durch Messung des  $(e, n)$ - und  $(\gamma, n)$ -Prozesses an ein und demselben Kern das Bremsstrahlungsspektrum einer Schleuder zu bestimmen.

Herrn Professor Dr. J. H. D. JENSEN danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen. Ebenso danke ich den Herren Dr. W. MOELLERING (Princeton Univ.) und Dr. G. KRAMER für viele anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

### Anhang 1. Zur $\Psi$ -Funktion

Es seien  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  zwei Lösungen von (20) mit  $E = E_1$  bzw.  $E = E_2$ . Dann gewinnt man aus (20) mit

$$\lambda = \frac{2Z\alpha}{iW_1}; \quad W_1 = E_1 + E_2 \quad (1.1)$$

die Beziehung

$$\psi_1^* V^2 \psi_2 - \psi_2 V^2 \psi_1 + (E_1^2 - E_2^2) \left(1 + \frac{i\lambda}{r}\right) \psi_1^* \psi_2 = 0$$

und bei Integration über den Koordinatenraum und mit Hilfe des Greenschen Satzes

$$\int_{A_2} d\mathfrak{k}_2 \int \psi_1^* \left(1 + \frac{i\lambda}{r}\right) \psi_2 d\tau = f(E_1, E_2)$$

mit

$$f(E_1, E_2) = \lim_{\varrho \rightarrow \infty} \int_{A_2} \frac{d\mathfrak{k}_2}{E_2^2 - E_1^2} \int \left( \psi_1^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_2 - \psi_1 \frac{\partial}{\partial r} \psi_2^* \right) d\sigma_0. \quad (1.2)$$

Da nur die Wellenfunktionen im Kontinuum benötigt werden, wird die Integration über eine Kugelschale der Dicke  $A_2$  im  $\mathfrak{k}_2$ -Raum eingeführt.  $\sigma_0$  charakterisiert eine Kugeloberfläche, deren Kugelradius  $\varrho$  ist. Man findet (s. <sup>23</sup>) mit (21) und (1.2):

$$f(E_1, E_2) = 1 \quad \text{wenn} \quad N^2 = \frac{2\pi n}{e^2 \pi n - 1} \quad (1.3)$$

und damit aus (1.2):

$$\int_{A_2} d\mathfrak{k}_2 \int d\tau \psi_2^*(E_2, \mathbf{r}) \left\{ 1 + \frac{i\lambda}{r} \right\} \psi_1(E_1, \mathbf{r}) = 1, \quad \text{oder } 0, \quad (1.4)$$

je nachdem, ob  $A_2$  das  $\mathfrak{k}_1$  enthält oder nicht. Die Eigenfunktionen (21) bilden demnach kein vollständiges Orthogonalsystem von ungestörten Wellenfunktionen, sondern erfüllen die Bedingung (1.4), d.h. die Störungstheorie muß abgeändert werden. Man erhält nach dem üblichen Formalismus der zeitabhängigen Störungstheorie in erster Näherung

$$\dot{a}_2(t) = -i S_{(1)} H'_{21} a_1(t) e^{-i(E_1 - E_2)t}$$

mit

$$H'_{21} = \int d\tau \psi_2^*(E_2, \mathbf{r}) \left\{ 1 + \frac{i\lambda}{r} \right\} H' \psi_1(E_1, \mathbf{r}),$$

wobei  $S_{(1)}$  die Summation über diskrete und Integration über kontinuierliche Zustände bedeutet. Man kann die gewöhnliche Störungstheorie verwenden, wenn man dem Wechselwirkungsoperator  $H'$  bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit noch den Faktor  $\left\{1 + \frac{i\lambda}{r}\right\}$  hinzufügt (s. 23).

## Anhang 2

### Vereinfachte Darstellung der elektrischen und magnetischen Multipole in der konventionellen Eichung

Die Elektronenmatrixelemente in (18) treten nach einigen einfachen Umformungen in der sog. konventionellen Eichung auf (s. 4) und lassen sich mittels

$$\left. \begin{aligned} \left( (r \nabla + L \frac{\mathbf{r}}{r}) Y_{LM} = \frac{1}{r^{L-1}} (V r^L Y_{LM}) \right. \\ \left. h_L(Wr) = (-1)^L \begin{pmatrix} r \\ W \end{pmatrix}^L \begin{pmatrix} d \\ r dr \end{pmatrix}^L h_0; h_0 = \frac{e^{iWr}}{iWr} \right\} \quad (2.1) \end{aligned}$$

in folgende Form bringen

$$\left. \begin{aligned} \hat{A}_{LM}^{\text{el.}} &= \frac{(-1)^{L-1}}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L-1)}} \frac{1}{W^{L-2}} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^{L-1} h_0 \right\} (V r^L Y_{LM}) \\ \hat{\Phi}_{LM}^{\text{el.}} &= \frac{i(-1)^L L}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} \frac{r^L}{W^{L-1}} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^L h_0 \right\} Y_{LM} \\ \vec{B}_{LM}^m &= \frac{(-1)^L}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} \frac{r}{W^{L-1}} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^L h_0 \right\} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \times V r^L Y_{LM} \right). \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

Es sind auslaufende Multipole von bestimmter Energie, Parität und Drehimpuls in der konventionellen Eichung ( $Y_{LM}(\mathbf{r}/r)$  = normierte Kugelflächenfunktion,  $h_L$  = sphärische Hankel-Funktion I. Art).

Nach MORSE-FESHBACH<sup>24</sup> hat  $r^L Y_{LM}$  bei der in (9), (10) und (11) verwendeten Normierung der elektrischen und magnetischen Multipole folgende Darstellung in kartesischen Koordinaten:

$$\left. \begin{aligned} r^L Y_{LM} &= \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \sqrt{(L-|M|)!(L+|M|)!} \frac{1}{2^M} \times \\ &\times \sum_S \frac{(-1)^S z^L y^{L-2S} (x^2 + y^2)^S (x + iy)^M}{4^S s! (M+s)! (L-M-2s)!} \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

mit  $1/(-c)! = 0$ .

Es werden nun folgende Vektoren  $\mathbf{c}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) eingeführt:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{c}_1 = \frac{1}{2} (1, i, 0); \quad \mathbf{c}_2 = \frac{1}{2} (-1, i, 0); \quad \mathbf{c}_3 = (0, 0, 1) \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

mit  $(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_j) = \delta_{ij}$ , wobei  $(\mathbf{c}_i^*, \mathbf{c}_j) = \sum_k (\mathbf{c}_i^*)_k (\mathbf{c}_j)_k$  ist.

<sup>23</sup> HORTON, G. K., u. E. PHIBBS: Phys. Rev. **96**, 1066 (1954).

<sup>24</sup> MORSE-FESHBACH: Methods of Theoretical Physics, Ed. II, S. 1878. New York.

Die Vektoren  $c_j$  mit den Komponenten  $(c_j)_k$  operieren in einem 6-dimensionalen Vektorraum.

Damit nehmen die elektrischen und magnetischen Multipole in (2.2) nach einigen leichten Umformungen folgende Gestalt an:

a) Elektrische Dipolstrahlung.  $L = 1$ .  $M = 1, 0, -1$

$$\hat{A}_{1M}^{\text{el.}} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi i} \begin{Bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{Bmatrix} \frac{e^{iWr}}{r}; \quad \hat{\Phi}_{1M}^{\text{el.}} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi i} \left( \begin{Bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{Bmatrix} \cdot \nabla \right) \frac{e^{iWr}}{iWr}; \quad \begin{matrix} M \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{matrix} \quad (2.5)$$

b) Elektrische Quadrupolstrahlung.  $L = 2$ .  $M = 2, 1, 0, -1, -2$

$$\hat{A}_{2M}^{\text{el.}} = \frac{i\sqrt{5}}{2\pi W r} \{ \vec{A} \} \left( \frac{d}{dr} \frac{e^{iWr}}{r} \right); \quad \hat{\Phi}_{2M}^{\text{el.}} = \frac{\sqrt{5}}{2\pi W^2} \{ \vec{A} (c_j \cdot \nabla) \} \frac{e^{iWr}}{r} \quad \begin{matrix} M \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{matrix} \quad (2.6)$$

mit

$$\{ \vec{A} \} = \begin{Bmatrix} -\sqrt{2} c_1 (c_2 r) \\ c_1 (c_3 r) - c_3 (c_2 r) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} [2c_3 (c_3 r) - c_1 (c_1 r) - c_2 (c_2 r)] \\ c_2 (c_3 r) - c_3 (c_1 r) \\ -\sqrt{2} c_2 (c_1 r) \end{Bmatrix}; \quad 0$$

mit  $r = (x, y, z)$ , wobei  $\{ \vec{A} (c_j \cdot \nabla) \}$  bedeutet, daß man in  $\{ \vec{A} \}$  das  $r$  wegläßt und jedes  $c_j$  skalar mit dem  $\nabla$ -Operator multipliziert.

c) Elektrische Oktupolstrahlung.  $L = 3$ .  $M = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$

$$\hat{A}_{3M}^{\text{el.}} = \frac{\sqrt{7}}{2\pi i W^2 r} \{ \vec{B} \} \left( \frac{d}{dr} \frac{d}{r dr} \frac{e^{iWr}}{r} \right); \quad \hat{\Phi}_{3M}^{\text{el.}} = \frac{\sqrt{7}}{2\pi i W^2} \{ \vec{B} (c_j \cdot \nabla) \} \frac{e^{iWr}}{iWr} \quad \begin{matrix} M \\ 3 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \\ -3 \end{matrix}$$

mit

$$\{ \vec{B} \} = \begin{Bmatrix} \frac{3}{4} 2^{\frac{3}{2}} \sqrt{5} c_1 (c_2 r) (c_2 r) \\ \sqrt{\frac{5 \cdot 3}{2}} \{ c_3 (c_2 r) (c_2 r) - 2c_1 (c_2 r) (c_3 r) \} \\ \sqrt{\frac{3}{2}} \{ 2c_1 (c_3 r) (c_3 r) - 4c_3 (c_3 r) (c_2 r) + 2c_1 (c_1 r) (c_2 r) + c_2 (c_1 r) (c_1 r) \} \\ 3 \{ 2c_1 (c_2 r) (c_3 r) + 2c_2 (c_1 r) (c_3 r) + c_3 (c_3 r) (c_3 r) + c_3 (c_1 r) (c_2 r) \} \\ \sqrt{\frac{3}{2}} \{ 2c_2 (c_3 r) (c_3 r) - 4c_3 (c_3 r) (c_1 r) + 2c_2 (c_2 r) (c_1 r) + c_1 (c_2 r) (c_2 r) \} \\ \sqrt{\frac{5 \cdot 3}{2}} \{ c_3 (c_1 r) (c_1 r) - 2c_2 (c_1 r) (c_3 r) \} \\ \frac{3}{4} 2^{\frac{3}{2}} \sqrt{5} c_2 (c_1 r) (c_1 r) \end{Bmatrix}; \quad 0$$

wobei  $\{\vec{B}(\mathbf{c}_j \cdot \nabla)\}$  bedeutet, daß man in  $\{\vec{B}\}$  in (2.7) das  $\mathbf{r}$  wegläßt und jedes  $\mathbf{c}_j$  skalar mit dem  $\nabla$ -Operator multiplizieren muß.

d) *Magnetische Dipolstrahlung*

$$\vec{B}_{1M}^m = \frac{1}{2\pi} \left( \begin{pmatrix} \mathbf{c}_1 \\ \mathbf{c}_2 \\ \mathbf{c}_3 \end{pmatrix} \times \nabla \right) \frac{e^{iW\mathbf{r}}}{iW\mathbf{r}}. \quad (2.8)$$

e) *Magnetische Quadrupolstrahlung*

$$\vec{B}_{2M}^m = \frac{\sqrt{5}}{2\pi W} \left( \nabla \frac{1}{r} \frac{d}{d\mathbf{r}} \frac{e^{iW\mathbf{r}}}{iW\mathbf{r}} \times \{\vec{A}\} \right), \quad (2.9)$$

wobei die Differentiationen nach  $\mathbf{r}$  nur auf  $\hbar_0$  anzuwenden sind [s. (2.2)].

f) *Magnetische Oktupolstrahlung*

$$\vec{B}_{3M}^m = \frac{\sqrt{7}}{2\pi W^2} \left( \{\vec{B}\} \times \nabla \frac{1}{r} \frac{d}{d\mathbf{r}} \frac{d}{d\mathbf{r}} \frac{e^{iW\mathbf{r}}}{iW\mathbf{r}} \right). \quad (2.10)$$

Wie ersichtlich, erhält man die elektrischen und magnetischen Quadrupolpotentiale aus den entsprechenden Dipolpotentialen jeweils durch Anwendung der Operatoren  $(\mathbf{c}_j \cdot \nabla)/iW$  für das skalare Potential  $\hat{\Phi}_{LM}^{\text{el}}$  und  $(\mathbf{c}_j \cdot \mathbf{r})/W$  für die Vektorpotentiale  $\vec{A}_{LM}^{\text{el}}$  und  $\vec{B}_{LM}^m$ , bis auf einen konstanten Faktor. Man erhält demnach durch fortgesetzte Anwendung dieser Operatoren auf ein Multipolpotential der Ordnung  $L$  das entsprechende zur Ordnung  $(L+1)$  (s. <sup>23</sup>).

### Anhang 3

#### Berechnung von $R^{L,\tau}(E_1, W)$ mit den strengen relativistischen Coulomb-Eigenfunktionen für das kontinuierliche Spektrum

(Darstellung in Kugelkoordinaten)

Die stationäre Dirac-Gleichung

$$\left( H_0 - \frac{Z\alpha}{r} \right) \Psi = E\Psi. \quad (3.1)$$

in Polarkoordinaten geschrieben, wird in Winkel- und Radialanteil separiert, wenn man den 4-komponentigen Spinor

$$\Psi = \begin{pmatrix} -i f_{\kappa} \chi_{\kappa}^{\mu} \\ g_{\kappa} \chi_{\kappa}^{\mu} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

setzt (s. <sup>25</sup>).

Dabei ist

$$\left. \begin{aligned} j &= l - \frac{1}{2} \quad \kappa = |\kappa| \\ \kappa &= -(j + \frac{1}{2}) = -(l + 1) \quad \text{wenn } j = l + \frac{1}{2} \\ \kappa &= j + \frac{1}{2} = l \quad \text{wenn } j = l - \frac{1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

<sup>25</sup> ROSE, M. E.: Multipole Fields, S. 33.

Die Spinoren  $\chi_{\kappa}^{\mu}$  lauten:

$$\chi_{\kappa}^{\mu} \equiv \kappa \mu = \sum_{\tau_0} C(l \frac{1}{2} j; \mu - \tau_0; \tau_0) \chi_{\frac{1}{2}}^{\tau_0} Y_l^{\mu - \tau_0} \quad (3.4)$$

mit

$$\tau_0 = \pm \frac{1}{2}; \chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad (\chi_{\kappa}^{\tau_0}, \chi_{\kappa'}^{\mu'}) = \delta_{\kappa \kappa'} \delta_{\mu \mu'},$$

wobei über alle Spins summiert und alle Winkelkoordinaten integriert wird.

Die Spinoren  $\Psi$  seien auf die Dichte der Endzustände normiert. Dann fällt in  $R^L, \tau$  in (23) das  $Q_{E_2}$  weg und die Radialfunktionen  $f_{\kappa}$  und  $g_{\kappa}$  in dieser Normierung lauten<sup>26</sup>:

$$\left. \begin{aligned} r \begin{Bmatrix} f_{\kappa} \\ g_{\kappa} \end{Bmatrix} &= \frac{\left(1 \mp \frac{E}{m}\right)^{\frac{1}{2}} (2kr)^{\gamma} e^{\pi \alpha Z E / 2k} |\Gamma(\gamma + i \alpha Z E / k)| (m)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi k)^{\frac{1}{2}} \Gamma(2\gamma + 1)} \times \\ &\times \{e^{-ikr + i\eta} (\gamma + i \alpha Z E / k) {}_1F_1(\gamma + 1 + i \alpha Z E / k, 2\gamma + 1; 2ikr) \mp \text{c. c.}\} \\ \text{mit} \quad \gamma &= (\kappa^2 - \alpha^2 Z^2)^{\frac{1}{2}}; \quad e^{2i\eta} = -\frac{\kappa - i \alpha Z m / k}{\gamma + i \alpha Z E / k}. \\ \alpha &= e^2; \quad Z = \text{Kernladungszahl, und} \\ {}_1F_1(a, b; x) &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(b+n)} \cdot \frac{x^n}{n!} \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

ist die konfluente hypergeometrische Funktion.

Man erhält für beliebiges  $L$  für  $M_{\text{el.}}$  und  $M_{\text{magn.}}$  mit (24), (2.2) und (3.2) bis (3.5):

$$\left. \begin{aligned} M_{\text{el.}} &= \frac{i(-1)^L (\kappa \mu | Y_{LM}^* | \kappa' \mu')}{W^{L-2} \sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} \left\{ L(R_1 + R_2) + (\kappa' - \kappa)(R_2 - R_1) + \frac{L}{W}(R_3 + R_4) \right\} \\ M_{\text{magn.}} &= \frac{(-1)^L}{\sqrt{\frac{\pi}{2} L(L+1)}} \frac{(\kappa' + \kappa)}{W^{L-1}} (-\kappa \mu | Y_{LM}^* | \kappa' \mu') \{R_5 + R_6\} \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

Dabei wurde benutzt:

$$\vec{\sigma} \cdot \nabla = \frac{1}{r} \sigma_r \left( r \frac{d}{dr} - (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}) \right); \quad \vec{\sigma} \cdot \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \times \nabla r^L Y_{LM} \right) = i r^{L-1} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}) Y_{LM}.$$

Die Radialintegrale  $R_1$  bis  $R_6$  lauten:

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= \int_0^{\infty} f_{\kappa} g_{\kappa'} r^{L+1} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^{L-1} h_0 \right\} dr; \quad R_2 = \int_0^{\infty} f_{\kappa'} g_{\kappa} r^{L+1} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^{L-1} h_0 \right\} dr \\ R_3 &= \int_0^{\infty} f_{\kappa} f_{\kappa'} r^{L+2} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^L h_0 \right\} dr; \quad R_4 = \int_0^{\infty} g_{\kappa} g_{\kappa'} r^{L+2} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^L h_0 \right\} dr \\ R_5 &= \int_0^{\infty} f_{\kappa} g_{\kappa'} r^{L+2} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^L h_0 \right\} dr; \quad R_6 = \int_0^{\infty} g_{\kappa} f_{\kappa'} r^{L+2} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^L h_0 \right\} dr. \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

<sup>26</sup> ROSE, M.E.: Phys. Rev. **51**, 484 (1937).



Für  $L = 1$  lassen sie sich geschlossen darstellen<sup>27</sup>. Man erhält:

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= \sqrt{\frac{(m+E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(1)}_{\{+-+ -\}}; & R_2 &= \sqrt{\frac{(m-E_1)(m+E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(1)}_{\{+-- +\}} \\ A_1 &= iW \sqrt{\frac{(m-E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(0)}_{\{++++\}}; & A_2 &= \sqrt{\frac{(m-E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(1)}_{\{++++\}} \\ A_3 &= iW \sqrt{\frac{(m+E_1)(m-E_1)}{E_1 E_2}} \quad I^{(0)}_{\{++--\}}; & A_4 &= \sqrt{\frac{(m+E_1)(m-E_1)}{E_1 E_2}} \quad I^{(1)}_{\{++--\}} \\ A_5 &= iW \sqrt{\frac{(m+E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(0)}_{\{+-+-\}}; & A_6 &= \sqrt{\frac{(m+E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(1)}_{\{+-+-\}} \\ A_7 &= iW \sqrt{\frac{(m-E_1)(m+E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(0)}_{\{+--+ \}}; & A_8 &= \sqrt{\frac{(m-E_1)(m+E_2)}{E_1 E_2}} \quad I^{(1)}_{\{+--+ \}} \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

mit

$$R_3 = A_1 - A_2; \quad R_4 = A_3 - A_4; \quad R_5 = A_5 - A_6; \quad R_6 = A_7 - A_8.$$

Dabei ist:

$$\left. \begin{aligned} I^{(L)}_{\{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_4\}} &= \frac{1}{iW} N_{\kappa'} \frac{1}{k_1} N_{\kappa} \frac{1}{k_2} 2 \left( \frac{i}{k_1} \right)^{1-\gamma'} \left( \frac{i}{k_2} \right)^{1-\gamma} \times \\ &\times \left( -iW + \frac{k_1}{i} + \frac{k_2}{i} \right)^{-\gamma'-\gamma+L-1} I(\gamma' + \gamma - L + 1) \times \\ &\times \{ \varepsilon_1 (N_1 - \kappa') (N_2 - \kappa) F_2(\gamma' + \gamma' - L + 1, -n_1, -n_2, 2\gamma' + 1, 2\gamma + 1, x, y) \\ &\quad \varepsilon_2 n_1 n_2 F_2(\gamma' + \gamma' - L + 1, -n_1 + 1, -n_2 + 1, 2\gamma' + 1, 2\gamma + 1, x, y) \\ &\quad \varepsilon_3 (N_1 - \kappa') n_2 F_2(\gamma' + \gamma' - L + 1, -n_1, -n_2 + 1, 2\gamma' + 1, 2\gamma + 1, x, y) \\ &\quad \varepsilon_4 (N_2 - \kappa) n_1 F_2(\gamma' + \gamma' - L + 1, -n_1 + 1, -n_2, 2\gamma' + 1, 2\gamma + 1, x, y) \} \\ \text{und} \\ \varepsilon_i &= \pm; \quad i = 1, 2, 3, 4; \\ N \frac{1}{k, \kappa} &= k e^{i\left(\frac{\pi}{2}\gamma - \delta\right)} e^{\frac{\pi}{2}\eta} \frac{|\Gamma(\gamma + i\eta)|}{\Gamma(2\gamma + 1)} (2i)^{-\frac{3}{2}}; \quad \delta = \frac{1}{2} \arg \frac{-\kappa + i\alpha Z m/k}{\gamma + i\alpha Z E/k} \\ \eta &= Z\alpha E/k; \quad N = Z\alpha m/k; \quad n = i\eta - \gamma; \quad \gamma' = (\kappa^2 - \alpha^2 Z^2)^{\frac{1}{2}} \\ x &= \frac{2k_1}{k_1 + k_2 + W}; \quad y = \frac{2k_2}{k_1 + k_2 - W} \\ F_2(\alpha, \beta, \beta', \gamma, \gamma', x, y) &= \sum_{m, n=0}^{\infty} \frac{\alpha_{m+n} \beta_m \beta'_n}{\gamma'_m \gamma'_n m! n!} x^m y^n \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

mit

$$\alpha_m = \frac{\Gamma(\alpha + m)}{\Gamma(\alpha)} = \alpha(\alpha + 1) \dots (\alpha + m - 1)$$

$F_2$  ist die sog. Appelsche Funktion. Wenn  $|x| + |y| \leq 1$ , dann konvergiert die Reihe absolut.

<sup>27</sup> ALDER, K., u. A. WINTHER: Dan. Mat. Fys. Medd. **29**, 18 (1955).

Bei der Berechnung von  $R^{L,\tau}$  tritt die Größe

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mu, \mu', M} |(\kappa \mu | Y_{LM} | \kappa' \mu')|^2 &= \frac{1}{4\pi} C^2(l'l'L; 00) \times \\ &\times \left\{ 2 \left( j + \frac{1}{2} \right) \left( j' + \frac{1}{2} \right) \pm [L(L+1) - l(l+1) - l'(l'+1)] \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

für  $\kappa, \kappa' < 0$   
— für  $\kappa, \kappa' > 0$

( $C^2(l'l'L; 00)$  ist ein Clebsch-Gordon-Koeffizient) auf, was man mit Hilfe der von B. STECH<sup>28</sup> angegebenen Dichtematrizen leicht angeben kann. Bevor man die Summe über  $M$  durchführt, findet man:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mu, \mu'} |(\kappa \mu | Y_{LM} | \kappa' \mu')|^2 &= \frac{2}{4\pi \sqrt{(2l+1)(2l'+1)}} \times \\ &\times \left\{ \left( j + \frac{1}{2} \right) \left( j' + \frac{1}{2} \right) \int d\Omega d\Omega' \times \right. \\ &\times \left[ Y_l^0(\gamma) Y_{l'}^0(\gamma') Y_{LM} \left( \frac{\mathbf{r}_0}{r_0} \right) Y_{LM}^* \left( \frac{\mathbf{r}'_0}{r'_0} \right) + Y_{LM} \left( \frac{\mathbf{r}_0}{r_0} \right) Y_{LM}^* \left( \frac{\mathbf{r}'_0}{r'_0} \right) \vec{\zeta}_l Y_l^0(\gamma) \vec{\zeta}_{l'} Y_{l'}^0(\gamma') \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

mit  $\gamma = (\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$  (Entfernung der Punkte auf der Einheitskugel). Summiert man (3.11) über  $M$ , so erhält man nach noch weiteren Umformungen (3.10). Aus dem Summationsprozeß über die magnetischen Quantenzahlen  $\mu, \mu'$  im Anfangs- und Endzustand folgert man die Tatsache, daß bei einer Mischung von elektrischen und magnetischen Multipolen *keine* „Interferenzterme“ auftreten können, denn es gilt:

$$\left. \begin{aligned} \int Y_l^0(\gamma) Y_{l'}^0(\gamma') Y_{LM} \left( \frac{\mathbf{r}_0}{r_0} \right) Y_{L'M'}^* \left( \frac{\mathbf{r}'_0}{r'_0} \right) d\Omega d\Omega' &= 0, \\ \text{für } L \neq L' \text{ oder } M \neq M' \\ \int (\vec{\zeta}_l Y_l^0(\gamma)) (\vec{\zeta}_{l'} Y_{l'}^0(\gamma')) Y_{LM} \left( \frac{\mathbf{r}_0}{r_0} \right) Y_{L'M'}^* \left( \frac{\mathbf{r}'_0}{r'_0} \right) d\Omega d\Omega' &= 0 \\ \text{für } L \neq L' \text{ oder } M \neq M'. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Demnach ist, wenn die auftretende Multipolstrahlung eine Mischung von verschiedenen Multipolen, wie z.B. von  $EL$ - und  $ML$ -Strahlung ist, die einen  $\sigma_{\gamma, n}^{L, \tau}$  bzw.  $\tilde{\sigma}_{e, n}^{L, \tau}$  von der gleichen Größenordnung ergeben, das gesuchte Verhältnis  $R^{L, \tau}$ :

$$R^{L, \tau} = \delta_{\text{magn.}} R^{ML} + \delta_{\text{el.}} R^{EL}, \quad (3.13)$$

wobei  $\delta_{\text{magn.}}$  bzw.  $\delta_{\text{el.}}$  gleich dem Verhältnis der elektrischen bzw. magnetischen Absorptionswahrscheinlichkeit der betreffenden Multipolstrahlung zur Gesamtabsorptionswahrscheinlichkeit sind. Es ergeben sich demnach keine Interferenzterme im totalen Wirkungsquerschnitt, wenn man mit (13) das  $d\tilde{\sigma}_{e, n}^{L, \tau}/dE_2$  berechnet. Interferenzterme gibt es nur in der Winkelverteilung  $d\tilde{\sigma}_{e, n}^{L, \tau}/dE_2 d\Omega$ . Ebenso gibt es weder bei reiner  $EL$ - noch bei reiner  $ML$ -Strahlung auf Grund von (3.12) Interferenzterme zu verschiedenem  $L$  im totalen Wirkungsquerschnitt, sondern wieder nur in der Winkelverteilung. Da in dieser Arbeit nur der totale Wirkungs-

<sup>28</sup> STECH, B.: Dichtematrizen (unveröffentlicht).

querschnitt betrachtet wird [Winkelverteilungen beim  $(e, n)$ -Prozeß wurden noch nicht gemessen], brauchen wir uns um diese Interferenzterme nicht zu kümmern

Man erhält mit (23), (24), (3.6) und (3.7) bis (3.10) für den  $E1$ - und  $M1$ -Übergang:

$$\begin{aligned} R^{E1}(E_1, W) = \frac{\alpha}{8} \frac{E_1}{W^3} \frac{1}{k_1} \sum_{\kappa, \kappa'} & \left\{ C^2(l'l'; 00) \times \right. \\ & \times \left\{ 2 \left( j + \frac{1}{2} \right) \left( j' + \frac{1}{2} \right) \pm [2 - l(l+1) - l'(l'+1)] \right\} \times \\ & \times \left[ |R_1|^2 (1 - (\kappa' - \kappa))^2 + |R_2|^2 (1 + (\kappa' - \kappa))^2 + \right. \\ & \quad \left. + R_1 R_2^* (1 - (\kappa' - \kappa))^2 + R_2 R_1^* (1 + (\kappa' - \kappa))^2 + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{W^2} \{ |A_1|^2 + |A_2|^2 - A_1 A_2^* - A_2 A_1^* + |A_3|^2 + |A_4|^2 - A_3 A_4^* - A_4 A_3^* \} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{W} (1 - (\kappa' - \kappa)) \{ R_1^* (A_1 - A_2 + A_3 - A_4) + R_1 (A_1^* - A_2^* + A_3^* - A_4^*) \} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{W} (1 + (\kappa' - \kappa)) \{ R_2 (A_1^* - A_2^* - A_3^* - A_4^*) - R_2^* (A_1 - A_2 + A_3 - A_4) \} \right] \Bigg\}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} R^{M1}(E_1, W) = \frac{\alpha}{8} \frac{E_1}{W} \frac{1}{k_1} \sum_{\kappa, \kappa'} & \left\{ C^2(l'l'; 00) \times \right. \\ & \times \left\{ 2 \left( j + \frac{1}{2} \right) \left( j' + \frac{1}{2} \right) \pm [2 - l(l+1) - l'(l'+1)] \right\} \times \\ & \times [ |A_5|^2 + |A_6|^2 + |A_7|^2 + |A_8|^2 - A_5 (A_6^* + A_7^* - A_8^*) - \\ & \quad - A_6 (A_5^* + A_7^* - A_8^*) - A_7 (A_6^* - A_5^* + A_8^*) - A_8 (A_7^* + A_5^* - A_6^*) ] \Bigg\}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die Radialintegrale  $R_1$  bis  $R_8$  in (3.7) lassen sich bis zu  $L = 3$  direkt berechnen. Für allgemeines  $L$  gewinnt man  $R_1$  bis  $R_6$ , wenn man folgende Umformung vornimmt:

$$\begin{aligned} R_1 = & \int_0^\infty f_{\kappa} g_{\kappa'} r^{L+1} \left\{ \left( \frac{d}{r dr} \right)^{L-1} h_0 \right\} dr \\ & = (-1)^{L-1} \int_0^\infty \left\{ \frac{d}{dr} \left( \frac{d}{r dr} \right)^{L-2} (f_{\kappa} g_{\kappa'} r^L) \right\} h_0 dr. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Dies erreicht man nach  $(L-1)$ -facher partieller Integration.

Da nach (3.5)

$$\frac{r f_{\kappa}}{r g_{\kappa}} \Bigg\} \sim F(kr) \quad \text{und} \quad \frac{d}{dr} \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^L F(kr) = \left( \frac{k}{r} \right)^{2L+1} \frac{d}{dk} \left( \frac{1}{k} \frac{d}{dk} \right)^L F(kr) \quad (3.17)$$

ist, so erhält man aus (3.7), (3.16) und (3.17):

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} R_{\nu_1}^{(L)} &= A_L(k) I_{\nu_1}^{(L)} \quad \text{für} \quad \nu_1 = 1, 2; \\ R_{\nu_2}^{(L)} &= B_L(k) I_{\nu_2}^{(L)} \quad \text{für} \quad \nu_2 = 3, 4, 5, 6; \end{aligned} \right\} \quad (3.18)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} A_L(k) &= (-1)^L k^{L-1} \frac{\partial}{\partial k} \left( \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial k} \right)^{L-2} k^{L-2} \\ B_L(k) &= (-1)^L k^L \frac{\partial}{\partial k} \left( \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial k} \right)^{L-1} k^{L-1} \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

[die Differentiation nach  $k$  betrifft nur diejenigen  $k$ , die in der Kombination  $(k\gamma)$  vorkommen], und

$$\left. \begin{aligned} I_1^{(L)} &= \int_0^\infty \frac{f_{\kappa} g_{\kappa'} h_0}{r^{L-3}} dr; & I_2^{(L)} &= \int_0^\infty \frac{f_{\kappa'} g_{\kappa} h_0}{r^{L-3}} dr; & I_3^{(L)} &= \int_0^\infty \frac{f_{\kappa'} f_{\kappa} h_0}{r^{L-2}} dr \\ I_4^{(L)} &= \int_0^\infty \frac{g_{\kappa} g_{\kappa'} h_0}{r^{L-2}} dr; & I_5^{(L)} &= \int_0^\infty \frac{f_{\kappa} g_{\kappa'} h_0}{r^{L-2}} dr; & I_6^{(L)} &= \int_0^\infty \frac{g_{\kappa} f_{\kappa'} h_0}{r^{L-2}} dr. \end{aligned} \right\} \quad (3.20)$$

Die Berechnung der  $I_1^{(L)}$  bis  $I_6^{(L)}$  verläuft analog wie in (3.8) und man erhält

$$\left. \begin{aligned} I_1^{(L)} &= \sqrt{\frac{(m+E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \begin{matrix} I_{(k_1, k_2)}^{(L)} \\ \{+-+-\} \end{matrix}; & I_2^{(L)} &= \sqrt{\frac{(m-E_1)(m+E_2)}{E_1 E_2}} \begin{matrix} I_{(k_1, k_2)}^{(L)} \\ \{+--+ \} \end{matrix} \\ I_3^{(L)} &= \sqrt{\frac{(m-E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \begin{matrix} I_{(k_1, k_2)}^{(L+1)} \\ \{++ ++ \} \end{matrix}; & I_4^{(L)} &= \sqrt{\frac{(m+E_1)(m+E_2)}{E_1 E_2}} \begin{matrix} I_{(k_1, k_2)}^{(L+1)} \\ \{++ -- \} \end{matrix} \\ I_5^{(L)} &= \sqrt{\frac{(m+E_1)(m-E_2)}{E_1 E_2}} \begin{matrix} I_{(k_1, k_2)}^{(L+1)} \\ \{-+ -- \} \end{matrix}; & I_6^{(L)} &= \sqrt{\frac{(m-E_1)(m+E_2)}{E_1 E_2}} \begin{matrix} I_{(k_1, k_2)}^{(L+1)} \\ \{-+ +- \} \end{matrix} \end{aligned} \right\}$$

mit  $I_{\{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \epsilon_4\}}^{(L)}(k_1, k_2)$  nach (3.9). Mit (23), (24), (3.6), (3.7), (3.9), (3.10) und (3.18) bis (3.21) erhält man für das gesuchte Verhältnis zu jeder Multipolordnung  $L$ :

$$\left. \begin{aligned} R^{ML}(E_1, W) &= \frac{\alpha}{4} \frac{1}{L(L+1)} \frac{1}{W^{2L-3}} \frac{E_1}{k_1} \times \\ &\times \sum_{\kappa, \kappa'} \left\{ C^2(l'l'; 00) \times \right. \\ &\times \left\{ 2 \left( j + \frac{1}{2} \right) \left( j' + \frac{1}{2} \right) \pm [L(L+1) - l(l+1) - l'(l'+1)] \right\} \times \\ &\times |\kappa' + \kappa|^2 |B_L(k) (I_5^{(L)} + I_6^{(L)})|^2 \Big\} \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

und

$$\left. \begin{aligned} R^{EL}(E_1, W) &= \frac{\alpha}{4} \frac{1}{L(L+1)} \frac{1}{W^{2L-5}} \frac{E_1}{k_1} \sum_{\kappa, \kappa'} \left\{ C^2(l'l'; 00) \times \right. \\ &\times \{ 2(j + \frac{1}{2})(j' + \frac{1}{2}) \pm [L(L+1) - l(l+1) - l'(l'+1)] \} \times \\ &\times \left[ |\{L - (\kappa' - \kappa)\} A_L(k) I_1^{(L)} + \{L + (\kappa' - \kappa)\} A_L(k) I_2^{(L)}|^2 + \right. \\ &+ \frac{L^2}{W^2} |B_L(k) \{I_3^{(L)} + I_4^{(L)}\}|^2 + \left\{ \frac{L}{W} [B^L(k) (I_3^{*(L)} + I_4^{*(L)})] \times \right. \\ &\times [A_L(k) I_1^{(L)}] (L - (\kappa' - \kappa)) + \text{c.c.} \Big\} + \\ &\left. \left. + \left\{ \frac{L}{W} [B_L(k) (I_3^{*(L)} + I_4^{*(L)})] [A_L(k) I_2^{(L)}] (L + (\kappa' - \kappa)) + \text{c.c.} \right\} \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (3.23)$$

Die Differentialoperatoren  $A_L(k)$  und  $B_L(k)$  wirken in  $I^{(L)}$  und damit in  $I^{(L)}$  nicht auf diejenigen  $k$ , die in  $E, N, N_{\frac{1}{k}, \kappa}$  (bis auf das  $k$  als Faktor) und  $n$  (damit  $\eta$ ) enthalten sind, sondern nur auf diejenigen  $k$  in  $x$  und  $y$  in der Appelschen Funktion  $F_2$ . Die Differentiation ist so zu verstehen, das erst nach  $k_1$ , dann nach  $k_2$  im Sinne einer Produktdifferentiation abgeleitet wird.

Man kann in (3.14), (3.15), (3.22) und (3.23) die Summe über  $\kappa, \kappa'$  leicht umformen in zwei Summen über die Elektronendrehimpulse  $l, l'$  (jeweils eine für  $\kappa = l + 1/2$ , bzw.  $\kappa = l - 1/2$ ). Die Hauptbeiträge von  $l$  liegen bei  $l_0 \approx a_0/\lambda$ , wobei  $a_0$  etwa der Atomradius und  $2\pi\lambda$  die DeBroglie-Wellenlänge des Elektrons ist. Es ist  $\lambda \approx a_0/\lambda \approx 137\epsilon$ , so daß für

$$E_1 \geq 100 \text{ MeV} \quad l \geq 27400 \text{ (entspricht der Bremsstrahlung)}$$

$$E_1 \geq 10 \text{ MeV} \quad l \geq 2740 \text{ (entspricht dem } (e, n)\text{-Prozeß)}$$

$$E_1 \geq 1 \text{ MeV} \quad l \geq 274 \text{ (entspricht der Coulomb-Anregung)}$$

wird. Man hat demnach für den  $(e, n)$ -Prozeß etwa  $10^7$  Matrixelemente zu berechnen. Da aber die kleinen  $l$ -Werte im  $(e, n)$ -Wirkungsquerschnitt keine Rolle spielen (s. §2), so braucht man nur die großen  $l$ -Werte zu betrachten und kann angenähert setzen:  $\sum_{l, l'} \rightarrow \iint dl dl'$ . Dieser Übergang entspricht jedoch einer *klassischen Näherung*. Man erhält damit für den  $E1$ -Übergang in (3.14) 560, für den  $E1$ -Übergang in (3.15) 320 Integrale vom Typ

$$\tilde{I} = \iint dl dl' \{a(l, l', L) [F_2(l, l', L, k_1, k_2, W)]^2\}.$$

Es wurde in dieser Näherung die numerische Berechnung von  $R^{E1}$  und  $R^{M1}$  versucht im Energiebereich  $E_5 \leq E_1 \leq 21 \text{ MeV}$ ,  $11 \leq W \leq 19 \text{ MeV}$  für den  $(e, n)$ - und  $(\gamma, n)$ -Prozeß an  $\text{Cu}_{29}^{63}$ . Es ergab sich für den  $E1$ -Übergang aus dem gemessenen  $\sigma_{\gamma, n}^{E1}$  und dem nach (3.14) berechneten  $E1$ -Spektrum an der Riesenresonanz  $\sigma_{\gamma, n}^{E1}(E_\gamma) = 70 \text{ [mb]}$  [vgl. Fig. 5, Kurve (2)]. Der hiermit zu kleinen erhaltenen  $\sigma_{\gamma, n}$  ist eine Folge der näherungsweise erfolgten numerischen Berechnung des  $E1$ -Spektrums. Außerdem wurden die Abschirmung und der Einfluß des endlichen ausgedehnten Kerns nicht berücksichtigt. Das hiermit erhaltene Resultat entspricht etwa dem der Bornschen Näherung für den  $E1$ -Übergang [s. Fig. 5, Kurven (4)]. Für kleine Energien und damit kleine  $l$ -Werte (z.B. bei Coulombanregung und Paarzeugung) lassen sich die gewonnenen Formeln einfacher numerisch auswerten.

## Anhang 4

### Umformung von Integralen in $M_{\text{el.}}$ und $M_{\text{magn.}}$ in (31), (32)

Bei der Berechnung von  $M_{\text{el.}}$  bzw.  $M_{\text{magn.}}$  in (31) und (32) wurden folgende Umformungen vorgenommen:

$$R_1 = c_M^* \cdot \int \nabla_r \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \frac{e^{iW\mathbf{r}}}{r} d\mathbf{r} = \left\{ (\pm) k_{2,1} (c_M^* \cdot \nabla_{k_2, k_1}) \int \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \frac{e^{iW\mathbf{r}}}{r^2} d\mathbf{r} + \right. \\ \left. + i(c_M^* \cdot \mathbf{R}) \int \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \frac{e^{iW\mathbf{r}}}{r} d\mathbf{r} \right\},$$

da die  ${}_1F_1$ -Funktionen in  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$  hängen von  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}$  wie  $(k\mathbf{r} - \mathbf{k}\mathbf{r})$  ab und daher  $\nabla_r = -\frac{k}{r} \nabla_k$ . Das  $\nabla_k$  bzw.  $\nabla_{k_1, k_2}$  in  $M_{\text{el.}}, M_{\text{magn.}}$  wirkt nur auf das  $k$  in  ${}_1F_1$  und nicht mehr auf dasjenige in  $\exp(i\mathbf{R}\mathbf{r})$ .  $(\pm) k_{2,1} \nabla_{k_2, k_1} \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$  bedeutet, daß man zuerst nach  $k_2$  (oberes Vorzeichen  $+$ ) und dann nach  $k_1$  (unteres Vorzeichen „ $-$ “)



nach der Produktregel differenzieren muß.

$$2. R_2 = c_M^* \int \mathcal{F}(r, \tau) \frac{1}{r} V_r \frac{e^{iWr}}{r} d\tau = i(c_M^* \cdot V_s) \int G(r, \tau) (iWr - 1) \frac{e^{iWr}}{r^4} d\tau$$

$$r = \lim_{\substack{\rightarrow \\ s \rightarrow 0}} i V_s e^{-i\vec{s} \cdot \vec{r}}.$$

$V_s$  wirkt demnach nur auf  $q$  in  $\exp. (iqr)$  in  $G(r, \tau)$ .

### Anhang 5. Abschätzung der $I_\mu (\mu \geq 2)$ gegenüber $I_1$

Man erhält aus  $I_1$  alle höheren  $I_\mu$ , indem man über  $\lambda_0$  integriert:

$$I_2 = \int_{\lambda_0}^{\infty} I_1(\lambda'_0) d\lambda'_0; \quad I_3 = \int_{\lambda_0}^{\infty} I_2(\lambda'_0) d\lambda'_0 \dots \text{etc.} \quad (5)$$

Mit der Aufspaltung  $\chi = e^{\pi n_1} \left( \frac{\gamma + \delta_0}{\gamma} \right)^{i n_2} \left( \frac{\alpha_0}{\gamma} \right)^{-i n_1} (|\chi|^2 = e^{2\pi n_1} \ll 1)$  und  $(2\pi/\alpha_0) {}_2F_1(1 + i n_1, -i n_2; 1; z)$  gewinnt man durch fortlaufende partielle Integration eine Potenzreihenentwicklung nach  $n$ . Diese Glieder sind klein gegenüber dem ersten und wir lassen sie deshalb weg. Man braucht daher bei Gewinnung der höheren  $I_\mu (\mu \geq 2)$  nur über  $(2\pi/\alpha_0) {}_2F_1$  zu integrieren. Nun wird aber auf  $I_2$  in (31) und (32) noch  $V_k$  bzw.  $V_s$  angewandt; da aber  $V_{k1} F_1 \sim n_1 F_1$ , wird  $n^2 |I_2|^2$  um mindestens  $n^2$  bzw.  $(n_1 - n_2) \sim 1/E_1^2$  kleiner, d.h. für  $E_1 \geq 10$  MeV ist stets  $|V_k, I_2|^2 \ll |I_3|$  und alle höheren  $I_\mu$  divergieren am Nullpunkt. Faßt man alle  $I_\mu$  mit  $\mu \geq 2$   $M_{el}$  und  $M_{magn}$  zusammen, entwickelt die  ${}_1F_1$ -Funktion nach Kugelfunktionen, findet man, daß einschließlich aller vor den  $I_\mu$  stehenden Faktoren stets  $|\text{Faktor } I_1| \gg |\text{Faktor } I_2 + \dots + \text{Faktor } I_6|$ ; auf Grund der Auswahlregeln für  $I$  und  $M$  1-Übergänge fallen in den  $I_\mu$  die Divergenzen für  $r=0$  weg. Der Fehler den man dabei begeht, indem man alle höheren  $I_\mu$  ab  $I_2$  wegläßt, ist einmal von Größenordnung  $n^2/\varepsilon^2$ , also für  $E_1 \geq 10$  MeV,  $\varepsilon \geq 20$ ,  $n_{Cu_{29}}^2 = 4,5 \cdot 10^{-2}$  etwa  $10^{-4}$  und  $n/\varepsilon$ , das ist ein Fehler von etwa 1%. Der maximale Fehler, den man an  $R^{E1}$  geht, wenn man an Stelle der strengen Eigenfunktionen die Betheschen Funktionen (22) benutzt und nur  $I_1$  in  $M_{el}$  mitnimmt, ist insgesamt von der Größenordnung 1 bis 2%, und zwar negativ.

### Anhang 6. Gültigkeitsgrenzen der Bornschen Näherung

Wann ist die Bornsche Näherung gültig? Bornsche Näherung heißt  $Z=0$ , d.h. man hat keine Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern. Es ist

$$n = -\frac{Z\alpha}{\beta} = -\frac{Z}{137} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon^2}}} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{E}{m}; \quad \begin{array}{c|c|c|c} \varepsilon & 2 & 20 & 200 \\ \hline \frac{1}{\beta} & 1,15 & 1,002 & 1,00002 \end{array}$$

d.h. wir können  $\beta \sim 1$  setzen für die für den  $(e, n)$ -Prozeß in Frage kommenden Energien. Dann ist  $n = -Z\alpha$ ;  $n_{Cu_{29}} = -0,22$ ;  $n_{Pb_{82}} = -0,598$ . Fig. 4 von HORWITZ und PHIBBS<sup>23</sup> zeigt die  $Z$ - und Energieabhängigkeit von  $|n|$  und  $|n\beta|$ . Wie man in § 3 sieht, gehen die Korrekturen in  $|I_1|^2$  mit  $n^2, n^4, n^6$  etc., d.h. beim  $(e, n)$ -Prozeß an  $Cu_{29}^{63}$  würde man in der Bornschen Näherung am  $|I_1|^2$  einen Fehler von etwa 1% machen, wenn man bereits in der Entwicklung der  ${}_2F_1$ -Funktion das Glied mit  $n^2$  weglassen würde. Man kann sagen, daß die Bornsche Näherung gilt für  $E_1 \geq 1$  MeV,  $Z \leq 6$ , denn dann ist  $|n| \approx 0,05$  und der Fehler an  $|I_1|^2$  liegt unter 0,3%. Für  $Z > 6$  macht sich die Coulomb-Korrektur bemerkbar.

Anhang 7. Darstellung von  $V(Z)$  in der Umgebung von  $z = 1$ Zur  ${}_2F_1$ -Funktion

$$V(z) = {}_2F_1(in, -in, 1; z)$$

Es gilt<sup>14</sup>:

$$\frac{\Gamma(in)\Gamma(-in)}{\Gamma(1)} {}_2F_1(in, -in, 1; z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \frac{\Gamma(in+s)\Gamma(-in+s)\Gamma(-s)}{\Gamma(1+s)} (-z)^s ds.$$

Nach dem Barneschen Lemma und mit

$$\Gamma(1) = \frac{1}{\Gamma(1-in)\Gamma(1+in)} = \frac{\sinh \pi n}{\pi n}; \quad \Gamma(1) = 1$$

gilt nach einigen Umformungen:

$$\Gamma(in)\Gamma(-in) \frac{V(z)}{V(1)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \Gamma(in+t)\Gamma(-in+t)\Gamma(1-t)\Gamma(-t)(1-z)^t dt.$$

Wir setzen  $t = a + \xi$  und suchen das Residuum des Integranden bei  $t = a$ . Der Koeffizient von  $1/\xi$  lautet:

$$\frac{\Gamma(in+a)\Gamma(-in+a)}{\Gamma^2(1+a)} (1-z)^a \times \\ \times \left\{ -1 + 2a \frac{\Gamma'(1+a)}{\Gamma(1+a)} - a \ln(1-z) - a \left( \frac{\Gamma'(-in+a)}{\Gamma(-in+a)} + \frac{\Gamma'(in+a)}{\Gamma(in+a)} \right) \right\}.$$

Damit wird

$$\Gamma(in)\Gamma(-in) \frac{V(z)}{V(1)} = - \sum_{a=0}^{\infty} \frac{\Gamma(in+a)\Gamma(-in+a)}{\Gamma^2(1+a)} (1-z)^a \times \\ \times \left\{ -1 + 2a \frac{\Gamma'(1+a)}{\Gamma(1+a)} - a \ln(1-z) - a \left( \frac{\Gamma'(-in+a)}{\Gamma(-in+a)} + \frac{\Gamma'(in+a)}{\Gamma(in+a)} \right) \right\}.$$

Indem wir nun wegen  $z \approx 1$  nur bis  $a=1$  entwickeln, erhält man:

$$V(z) = V(1) \left[ 1 - \frac{\Gamma(in+1)\Gamma(-in+1)}{\Gamma(in)\Gamma(-in)\Gamma^2(2)} (1-z) \times \right. \\ \left. \times \{ -1 + 2\psi(2) - \ln(1-z) - (\psi(1-in) + \psi(1+in)) \} - \dots - \dots \right].$$

Ferner ist

$$\frac{\Gamma(1+in)\Gamma(1-in)}{\Gamma(in)\Gamma(-in)} = n^2; \quad \Gamma(2) = 1; \quad \psi = \frac{\Gamma'}{\Gamma}; \\ c_1 = \psi(1-in) + \psi(1+in) - 2\psi(2)$$

und damit endgültig:

$$V(z) = V(1) [1 + n^2(1-z) \{ \ln(1-z) + 1 + c_1 \}] + O(y \ln y)$$

$$c_1 = -\frac{2}{1+n^2} + 1 + 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{n^2 - (\nu+1)}{(\nu+2)[(\nu+1)^2 + n^2]},$$

enn

$$\psi(z) = -\gamma - \frac{1}{z} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{z}{\nu(\nu+z)} \quad \text{mit } \gamma = 0,5772157.$$

Zur  ${}_2F_1$ -Funktion

${}_2F_1(a, b, c; z)$  hat folgende Eigenschaften<sup>13</sup>:

Für

$1 > \operatorname{Re}(a + b - c) \geq 0$  Konvergenz auf dem ganzen Einheitskreis (EK) mit Ausnahme von  $z = 1$ .

$\operatorname{Re}(a + b - c) < 0$  Absolute Konvergenz auf dem ganzen EK einschließlich  $z = 1$ .

$\operatorname{Re}(a + b - c) \geq 1$  Divergenz auf dem EK.

$(a + b - c) = (n_1 - n_2)$   $i \leq 0$ . Für  $n_1 = n_2 = n$  wird  ${}_2F_1$  in  $z = 1$  divergent.

Wenn  $c - (a + b) \geq 0$ ,  $\neq$  von ganzer Zahl,  $(a - b) \neq$  von ganzer Zahl,  $c$  ganz, dann gilt<sup>13,14</sup>:

$$\begin{aligned} & \Gamma(c - a) \Gamma(c - b) \Gamma(a) \Gamma(b) {}_2F_1(a, b, c; z) \\ &= \Gamma(a) \Gamma(b) \Gamma(c) \Gamma(c - a - b) {}_2F_1(a, b, a + b - c, 1; 1 - z) \\ &+ \Gamma(c) \Gamma(c - a) \Gamma(c - b) \Gamma(a + b - c) (1 - z)^{c - a - b} \times \\ &\times {}_2F_1(c - a, c - b, c - a - b + 1; 1 - z). \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} & {}_2F_1(1 + i n_1, -i n_2; 1; z), \quad n_1 \approx n_2 = n; \quad 1 - z = y, \\ & c - (a + b) = i (n_2 - n_1) \geq 0, \quad \neq \text{ganze Zahl,} \end{aligned}$$

$\Gamma(x) \cong 1/x$  für  $x < 1$  gewinnt man die Entwicklung (46). Diese gilt nicht mehr  $V(z)$  und  $W(z)$  allein.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen

## Beiträge zur Exoelektronenemission von Kristallen und Metallen\*

Von

A. VOGEL

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. Oktober 1959)

Decay of postelectron-emission (exoelectron-emission) during the first few microseconds after the end of excitation and the total number of postelectrons emitted are measured.

Electron-bombarded  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  shows saturation effects, and the layer depth efficient for emission of postelectrons and secondary electrons is discussed. Fatigue of secondary-electron-emission occurs in the case of Ag-Mn and Cu-Be. Glowcurves of postelectron-emission of these alloys, of MgO, BeO, and the oxides of Zn, Cu (I), Cu (II), Fe (II), Fe (III) are compared.

Die vorliegende Arbeit soll zur Nachelektronenemission einige Beiträge liefern und Zusammenhänge zwischen ihr, der Photo- und Sekundärelektronenemission aufzeigen.

### 1. Messung des kurzen Abklingens der Exoelektronenemission

Bislang wurde die Abklingung der Exoelektronenemission frühestens von einem Zeitpunkt einige Sekunden nach Beendigung der Anregung ab gemessen. Um das Abklingen der Exoelektronenemission in den ersten Mikrosekunden beobachten zu können, wurde die folgende Apparatur benutzt:

Die Messung erfolgte im Vakuum mit einem 17-stufigen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) der ETH Zürich, dessen Cu-Be-Dynoden weitgehend unempfindlich gegen Lufteinwirkung sind. 2 cm vor der Fokussierungselektrode befand sich, durch einen Schliff drehbar angeordnet, die Probenhalterung. Sie war durch einen Kupferstab wärmeleitend mit einem Kühlfinger verbunden und besaß im Inneren eine Heizwicklung, mit deren Hilfe die Probe von  $-150^\circ\text{C}$  bis auf etwa  $+400^\circ\text{C}$  weitlinear aufgeheizt werden konnte. Unter der Probenhalterung befand sich eine Kühlfalle, die verhindern sollte, daß sich beim Aufheizen eventuell verdampfte Stoffe auf den Dynoden niederschlagen. Seitliche Stützen dienten zur Anregung mit Elektronen und zur Beobachtung der Lumineszenz mit einem Photomultiplier. Als Elektronenkanone diente ein Kathodenstrahlssystem mit Wolframfaden. Der Wehnelt-Zylinder

\* Auszug aus D 26.

wurde durch Impulse zwischen  $1 \mu\text{sec}$  und  $1 \text{ sec}$  getastet. Der zweite kurze Auslöseimpuls, gegenüber dem ersten durch eine Verzögerungsleitung ( $1 \mu\text{sec}$  bis  $1 \text{ sec}$  kontinuierlich) zeitlich verschiebbar, wurde über einen Hochspannungskondensator zum Triggern an den Oszillographen gegeben. Die Schaltung der Meßanordnung ist in Fig. 1.

Hier interessiert lediglich der Verlauf der Elektronenemission nach der Anregung. Da es nicht möglich war, den SEV für die Dauer der Anregungsimpulse zu sperren, wurde die während der Anregung auftretende Sekundärelektronenemission mitgemessen. Dies bedeutet eine besondere Schwierigkeit, denn die Sekundärelektronenemission ist mehrere Größenordnungen stärker als die Nachemission. Bei einem Arbeitswiderstand von  $1 \text{ k}\Omega$  und einer Stromstärke der anregenden Elektronenimpulse von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Amp}$  erreichte die Stromdichte an der Anode des Multipliers während der Sekundärelektronenemission den für Impulsbetrieb maximal zulässigen Wert. Die

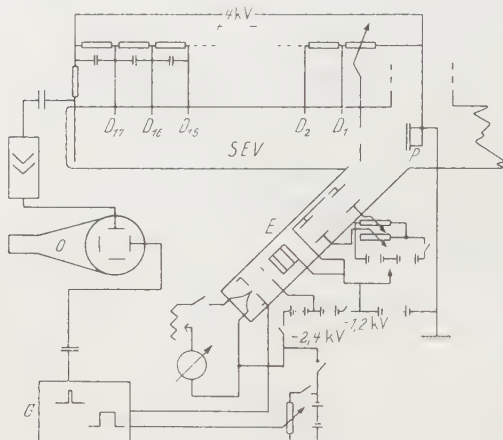


Fig. 1. Schaltung der Anordnung zur Messung kurzer Abklingzeiten der Elektronennachemission. E Elektronenkanone, P Probenhalterung, O Oszillograph, G Impuls-generator

Abklingzeiten betrugen nur einige  $\mu\text{sec}$ , so daß außer dem Abklingvorgang lediglich die abfallende Flanke des Impulses abgebildet werden konnte. Mit der negativen Flanke selbst konnte nicht getriggert werden. Deshalb wurde der Impuls für den Wehnelt-Zylinder mit der Verzögerungsleitung so weit gegenüber dem Auslöseimpuls verschoben, daß auf dem Oszillographen die abfallende Flanke der Sekundärelektronenemission sichtbar war.

Mit der beschriebenen Anordnung gelang es, bei einer Reihe von Substanzen den Vorgang des kurzen Abklingens der Elektronennachemission aufzunehmen. Für  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  wurde eine Halbwertszeit von  $12 \mu\text{sec}$ , für  $\text{CaSiO}_3$  eine solche von etwa  $10 \mu\text{sec}$  gefunden.

Überraschenderweise ist erst bei Impulslängen größer als  $10 \text{ ms}$  das Abklingen der Nachemission meßbar, hingegen betragen die Halbwertszeiten der Nachelektronenemission nur einige Mikrosekunden und sind innerhalb der Meßgenauigkeit von der Impulslänge unabhängig. Die Intensität des Abklingens steigt mit der Dauer des Anregungs-



impulses. Das läßt sich nur dadurch erklären, daß sich entweder der Kristall auflädt oder durch den Beschuß zusätzliche flache Haftstellen erschaffen werden.

In diesem Zusammenhang seien Messungen von GRIBOVAL<sup>1</sup> erwähnt, wonach bei mit Lichtimpulsen bestrahlten Cs-Sb-Photokathoden eine Photoelektronennachemission (trainage) auftritt, deren Abklingzeit in der Größenordnung der von uns gemessenen liegt. Das legt die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Erscheinung ebenfalls um eine verzögerte Elektronenemission aus flachen Haftstellen handelt.

## 2. Zahl der nach Beendigung der Anregung insgesamt emittierten Elektronen

Zur Ermittlung der Zahl der in den ersten Mikrosekunden nach der Anregung emittierten Elektronen wurde die Apparatur durch Messung des auf eine Folie mit bekanntem Sekundäremissionsfaktor auftreffenden Elektronenstromes und des SE-Faktors der einzelnen Stufen des SEV und damit dessen Gesamtverstärkung geeicht. Damit konnte dann aus den Kurven der Nachemission die Zahl der in der ersten Mikrosekunde der Nachemission vom jeweiligen Kristall emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der Zahl der anregenden Elektronen errechnet werden. Es ergab sich, daß bei Anregung mit  $10^{11}$  Elektronen pro Impuls auf eine Fläche von  $10 \text{ mm}^2$  in der ersten Mikrosekunde bei  $\text{NaCl/Ag}$ ,  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  und  $\text{CaSiO}_3$   $10^3$  Elektronen emittiert werden. Extrapoliert man die hier gemessenen Werte der Nachelektronenemission in den ersten Mikrosekunden nach der Anregung bis zu den Werten der Abklingung Sekunden und Minuten nach der Anregung, wie sie von GOURGÉ<sup>2</sup> gemessen wurden, so kommt man auf die richtige Größenordnung. Man kann daraus die Gesamtzahl der nach der Anregung emittierten Elektronen für  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  zu etwa  $10^8$  abschätzen.

## Sättigungserscheinungen der Exoelektronenemission an $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$

GOURGÉ<sup>2</sup> fand an  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  bei Röntgenbestrahlung mit wachsender Intensität eine wesentlich schnellere Sättigung der Nachelektronenemission als der Lumineszenz. Ähnliche Ergebnisse erhielt KRAMER<sup>3</sup> an Korund. Bei Anregung durch Elektronen (1 kV) fand SEEGER<sup>4,5</sup> bei Germanium und Wolfram auch für wachsende Bewegungsenergie Sättigung der Anregung in Übereinstimmung mit Messungen von TANAKA<sup>6</sup> an

<sup>1</sup> GRIBOVAL, P.: Acta electronica **1**, 47 (1956).

<sup>2</sup> GOURGÉ, G., u. W. HANLE: Acta phys. Austriaca **10**, 427 (1957).

<sup>3</sup> KRAMER, J.: Z. Physik **129**, 34 (1951).

<sup>4</sup> SEEGER, K.: Z. Physik **149**, 453 (1953).

<sup>5</sup> SEEGER, K.: Z. Physik **141**, 221 (1955).

<sup>6</sup> TANAKA, M.: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **22**, 899 (1940).

Metallen. Die Sättigung der Nachemission mit wachsender Anregungsintensität oder steigender Zahl der anregenden Elektronen tritt bei vollständiger Besetzung der im Kristall vorhandenen Haftstellen ein. Dem entsprechend können derartige Sättigungswerte als Maß für die vorhandenen Elektronenhaftstellen gelten.

*Sättigung in Abhängigkeit von der Bewegungsenergie der anregenden Elektronen.* Sättigungserscheinungen an sedimentiertem  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  wurden durch Aufnahme von Glow-Kurven in der Weise gemessen, daß jeweils das Lumineszenzmaximum bei  $100^\circ\text{C}$  und das entsprechende

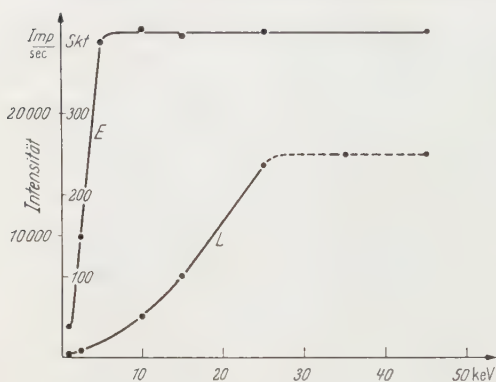


Fig. 2. Höhe des Glow-Maximums der Lumineszenz (L) und des entsprechenden Maximums der Elektronenemission (E) von  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  in Abhängigkeit von der Bewegungsenergie der Elektronen

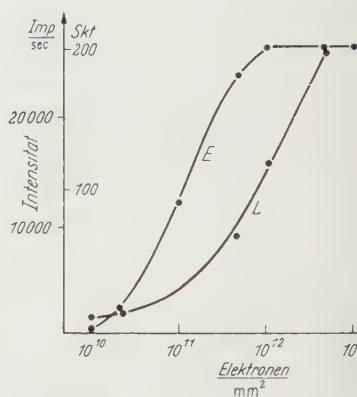


Fig. 3. Exoelektronenemission (E) und Lumineszenz (L) von  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$  in Abhängigkeit von der Zahl der auf eine Fläche von  $1\text{ mm}^2$  auftreffenden Elektronen

Maximum der Elektronenemission beobachtet wurden. In Fig. 2 ist die Intensität im beobachteten Maximum der Elektronenemission und der Lumineszenz gegen die Beschlußspannung aufgetragen. Jeder angegebene Meßpunkt ist ein aus einer Reihe von Glow-Kurven gemittelter Wert. Während bei den oben erwähnten Messungen von SEEGER und TANAKA eine Sättigung bei Energien von etwa  $500\text{ eV}$  eintrat, stieg hier die Elektronenemission bis zu Anregungsenergien von  $5\text{ keV}$  an; darüber hinaus wurde keine Zunahme der Intensität, allerdings auch keine merkliche Abnahme gemessen. Oberhalb einer Energie von  $25\text{ keV}$  tritt auch bei der Lumineszenz eine Sättigung ein, die jedoch auf Selbstabsorption des Leuchteils in der polykristallinen Schicht der Probe zurückzuführen sein dürfte (punktierte Kurve). Ein  $\text{NaCl}/\text{Ag}$ -Einkristall zeigt jedenfalls keine Sättigung bei derselben Elektronenenergie.

Aus den Untersuchungen der Abhängigkeit der Elektronenemission von der Beschlußspannung kann man entnehmen, daß bei der polykristallinen  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$ -Probe die für die Nachelektronenemission wirksame Schichtdicke etwa  $5 \cdot 10^3\text{ Å}$  beträgt. SEEGER<sup>4,5</sup> fand für W und

1 bis  $2 \cdot 10^2 \text{ \AA}$ , H. MÜLLER<sup>7</sup> bei Anregung mit Röntgenstrahlen für Kupferoxydschichten eine optimale Schichtdicke von  $10^4 \text{ \AA}$ . Von derselben Größenordnung sind die wirksamen Schichtdicken für die Sekundäremission. Aus dem Whiddingtonschen Gesetz lassen sich für Metalle Reichweiten der Primärelektronen für maximale Sekundäremission von im Mittel  $100 \text{ \AA}$  errechnen. Auf Grund viel geringerer Absorption in Verbindungen wie KCl finden KNOLL u. Mitarb.<sup>8</sup> dort entsprechend größere Eindringtiefen.

*Sättigung in Abhängigkeit von der Zahl der anregenden Elektronen.* Die Abhängigkeit der Elektronenemission und Lumineszenz von der Zahl der anregenden Elektronen zeigt Fig. 3. (Auch hierin sind als Ordinaten die Maxima der Glow-Kurven aufgetragen.) Die Beschußspannung betrug 3,5 kV. Die Kurve ist wohl so zu interpretieren, daß bei einer Anregung von  $10^{12}$  Elektronen/mm<sup>2</sup> die an der Oberfläche und dicht darunter (Eindringtiefe etwa  $1000 \text{ \AA}$ ) sitzenden, für die Elektronenemission verantwortlichen Haftstellen aufgefüllt werden können.

Versuche mit Anregung durch Ionen verschiedener Massen sind noch nicht abgeschlossen.

#### 4. Zusammenhänge zwischen Sekundärelektronen- und Exoelektronenemission

Zusammenhänge zwischen Sekundärelektronenemission und Exoelektronenemission wurden schon von einigen Autoren beobachtet. TANAKA<sup>6</sup> und SEEGER<sup>4,5</sup> finden, daß die maximale Erregbarkeit der Exoelektronenemission bei einer Beschußspannung liegt, bei der auch das Maximum der Sekundäremission auftritt. Diese Übereinstimmung wurde von SEEGER so interpretiert, daß ein — wenn auch geringer — Teil der langsamen Sekundärelektronen in Haftstellen hängenbleibt und verzögert emittiert wird. Bei höherer Spannung dringen die Primärelektronen so tief ein, daß weniger Sekundärelektronen die Oberfläche erreichen und dann auch die an der Oberfläche liegenden Haftstellen weniger besetzt werden.

In diesem Zusammenhang interessiert die *Ermüdung* von SE- und Photoschichten nach Belichtung oder Beschuß. An Cs-Sb-Schichten hat MIYAKE<sup>9</sup> Untersuchungen der Ermüdung nach Elektronenbombardement durchgeführt. Dabei zeigte die spektrale Empfindlichkeit der *Photoelektronenemission* beschossener Proben kleine Buckel bei 610, 570, 530 und 490 m $\mu$  und kürzeren Wellenlängen, so daß man geneigt ist, die Bildung von Farbzentren für die Ermüdungserscheinungen verantwortlich zu machen. Die Ermüdung von (K)-KH-K-Kathoden, die bei

<sup>7</sup> MÜLLER, H.: Acta phys. Austriaca **10**, 474 (1957).

<sup>8</sup> KNOLL, M., O. HACHENBERG u. J. RANDMER: Z. Physik **122**, 137 (1944).

<sup>9</sup> MIYAKE, K.: J. Phys. Soc. Japan **10**, 164 (1955).

83° K mit Licht bestrahlt worden waren, verschwand nach Messungen von SUHRMANN<sup>10</sup> nach Erwärmung auf Zimmertemperatur. Während der Erwärmung wurde ein deutliches Maximum des Dunkelstromes beobachtet.

Wir interessierten uns für die Zusammenhänge zwischen der *Ermüdung der Sekundärelektronen-* und der *Exoelektronenemission* an Ag-Mg und Cu-Be. Ag-Mg-Dynodenmaterial wurde zunächst an Luft mechanisch mit Stahl bearbeitet. Danach erhielt man eine hohe Emission beim Aufheizen (Fig. 4, Kurve A), verständlicherweise keine mehr beim zweiten Aufheizen nach der Abkühlung (Fig. 4, Kurve B). Daraufhin

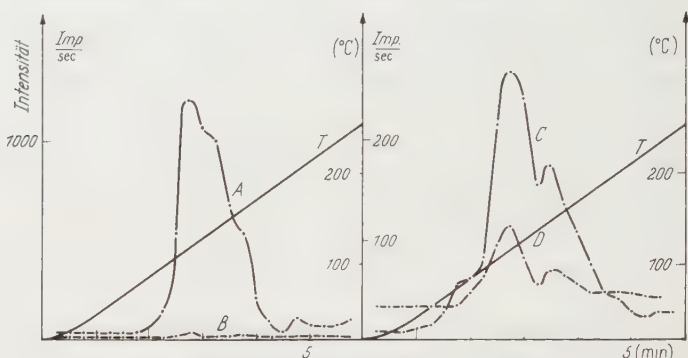


Fig. 4. Glow-Kurven der Exoelektronenemission von Ag-Mg. A nach mechanischer Bearbeitung ohne Anregung, B nach Ausheizen ohne Anregung, C nach Bombardement, D nach mehrmaligem Beschuß, T Verlauf der Temperatur

wurde die Probe mit einem Elektronenstrom von  $1\text{ }\mu\text{A}$  bei 1000 V Beschleunigungsspannung bombardiert und die Sekundärelektronenemission gemessen. Nach einstündigem Beschuß war die Sekundäremission auf  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Wertes zurückgegangen. Daraufhin wurde die Probe aufgeheizt. Hierbei wurde eine Nachelektronenemission beobachtet (Fig. 4, Kurve C). Nach dem Aufheizen hatte sich der Anfangswert der Sekundäremission wieder eingestellt. Ließ man bei einem zweiten Versuch das Ag-Mg-Blech nach dem Bombardement die gleiche Zeitspanne ausruhen, die vorher zum Aufheizen benötigt wurde, so war noch keine Erholung der SE-Abnahme festzustellen. Diese Versuche wurden mehrmals wiederholt. Nach mehrmaligem Bombardement ist die Nachemission etwas schwächer (Kurve D in Fig. 4).

Aus dem Auftreten der Buckel in der spektralen Empfindlichkeitskurve der Photoelektronenemission nach einem zur Ermüdung der Sekundärelektronenemission führenden Bombardement bei den Messungen von MIYAKE und dem Ausheilen der Ermüdung nach dem Ausheizen bei unseren Messungen der Sekundärelektronenemission kann folgender Schluß gezogen werden: Bei dem Beschuß wurden Haftstellen-

<sup>10</sup> SIMON, H., u. R. SUHRMANN: Der lichtelektrische Effekt, 2. Aufl., S. 113 bis 114. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.

niveaus aufgefüllt. Dadurch bildet sich dicht unter der Oberfläche eine negative Raumladung aus, welche den Austritt eines Teiles der aus tieferen Schichten kommenden Elektronen verhindert. Beim Aufheizen der Ag-Mg-Schichten entleeren sich dann diese Traps.

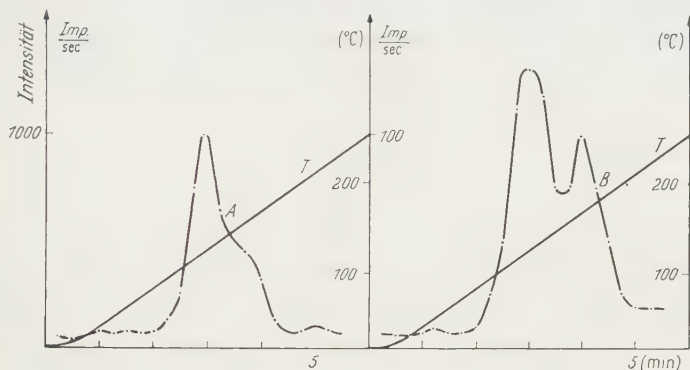


Fig. 5. Glow-Kurven der Exoelektronenemission von Cu-Be. *A* nach mechanischer Bearbeitung ohne Anregung, *B* nach Bombardierung mit Elektronen

Die Cu-Be-Probe zeigt bei ähnlichem Verlauf der Glow-Kurven (Fig. 5) keine Ermüdungserscheinung. Möglicherweise ist dazu ein noch längerer Beschuß nötig.

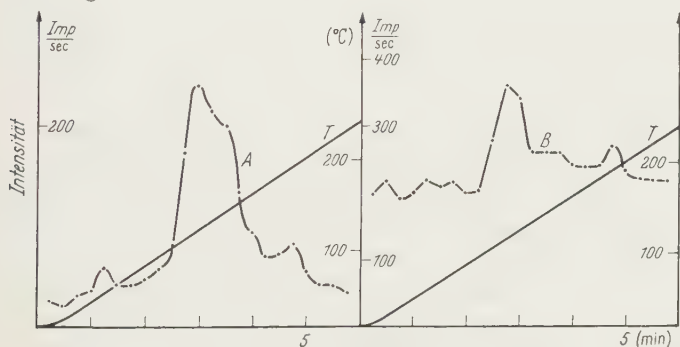


Fig. 6. Glow-Kurven der Exoelektronenemission oxydierter Ag-Mg- (Kurve *A*) und Cu-Be- (Kurve *B*) Legierungen nach Anregung mit Elektronen

Da für den hohen SE-Faktor der in Multipliern verwendeten Ag-Mg- und Cu-Be-Schichten das beim Formieren gebildete MgO bzw. BeO verantwortlich ist, wurden anschließend die vorher im Sauerstoffstrom oxydierten Legierungen (Fig. 6) und sedimentierte Schichten der beiden Oxyde ausgemessen (Fig. 7). Die geringe Emission der oxydierten Schichten ist auf zu große Dicke der gebildeten Oxydschicht zurückzuführen. Die beiden Proben unterscheiden sich jetzt insofern, als beim Ag-Mg bei etwa  $50^{\circ}\text{C}$  ein kleines Maximum zu erkennen ist (Fig. 6, Kurve *A*). Dasselbe Maximum ist deutlicher bei der Glow-Kurve des



sedimentierten MgO (Fig. 7, Kurve A) zu erkennen. Alle diese Glow-Kurven wurden etwa 15 min nach der Anregung gemessen. Erfolgt die Messung möglichst schnell (1 min) nach der Anregung, so trat das erste Maximum sehr stark auf (Fig. 7, Kurve B).

Aus diesen Messungen können über die Art und Lage der für die Sättigungserscheinungen verantwortlichen Fehlstellen noch keine Aussagen gemacht werden. Es ist möglich, daß sehr flach liegende Haftstellen, wie sie in der Glow-Kurve von MgO auftreten, die Ermüdung der Ag-Mg-Schichten hervorruft.

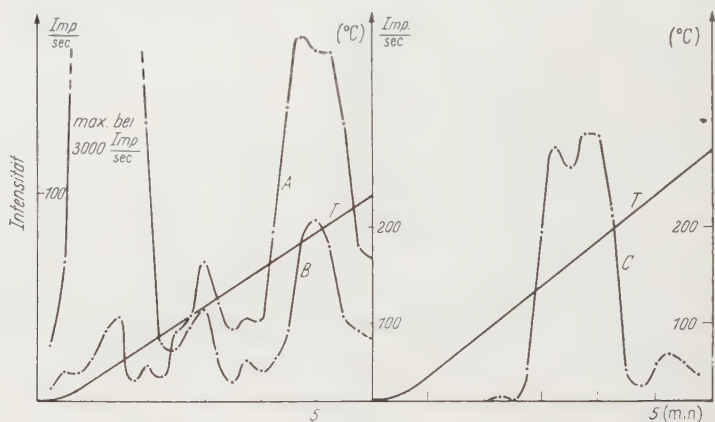


Fig. 7. Glow-Kurven der Exoelektronenemission von sedimentiertem MgO (Kurven A und B) und bei 3000 Imp/sec (Kurve C)

### 5. Elektronennachemission einiger Metalloxyde

HIESLMAIR und MÜLLER<sup>11</sup> fanden an einer Reihe von Metallen und Metalloxyden übereinstimmende Lage der auftretenden Glow-Maxima. Da bei den Versuchen an Luft angeregt und in einem Zählrohr gemessen wurde, erschien es interessant, Messungen im Vakuum durchzuführen. Die sedimentierten Oxyde von Zn, Cu (I) und (II), sowie Fe (II) und (III) wurden in der Apparatur mit Elektronen angeregt und Glow-Kurven aufgenommen. Nach mehrmaligem Beschuß wird die Elektronenemission geringer. Die Messungen ergaben keine merklichen Unterschiede in der Lage der Hauptmaxima bei den verschiedenen Oxyden. Es ist anzunehmen, daß zumindest ein beträchtlicher Teil des Kurvenverlaufs durch eine Schicht zustande kommt, die nichts mit dem Metall zu tun hat und bei Erwärmung im Vakuum zum Teil abdampft.

Herrn Professor Dr. W. HANLE danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und ständige Förderung durch wertvolle Ratschläge und Diskussionen, die Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute und Herrn Direktor PFAFF von der Firma Schunk und Ebe-Gießen für die Bereitstellung von Mitteln.

<sup>11</sup> HIESLMAIR, H., u. H. MÜLLER: Z. Physik **152**, 642 (1958).

From the Institute for Physical Chemistry, University of Bonn, Bonn, Germany

## The Formation of Molecular Hydrogen through Photolysis of Water Vapor in the Presence of Oxygen

By

CHARLES A. BARTH\* and HANS E. SUESS\*\*

With 4 Figures in the Text

(Received October 31, 1959)

1. A light source was constructed for the investigation of the photolysis of water vapor. A xenon discharge arc of a pressure of about 50 mm in a thin wall quartz tubing was used. 2. Molecular hydrogen formed from water vapor in the presence of other gases was measured by employing tritium as a tracer. A vacuum system was constructed, allowing the separation of water vapor from hydrogen to better than  $10^{-8}$  parts, and the counting of tritiated hydrogen in a Geiger counter. All measurements were carried out in a semi-quantitative way and it was found that the light source and the technique of measuring small amounts of free hydrogen by employing a tritium tracer can be used effectively for further studies of the reactions involving hydrogen and water. 3. Self-decomposition of tritiated water vapor with and without addition of oxygen was measured and was found to be negligible under the particular conditions of the experiments over periods of several months. 4. The photochemically induced exchange of tritium between tritiated water vapor and molecular hydrogen was studied. The quantum yield of this exchange was found to be under the conditions of the experiments of the order of one and probably slightly larger than one. 5. It was possible to demonstrate the formation of free hydrogen from the photolysis of water vapor in the presence of oxygen and to measure these amounts as a function of oxygen pressure. The steady state concentrations of  $H_2$  formed from water vapor by irradiation in the presence of oxygen under the influence of UV light were found to be smaller than expected. 6. Photochemical oxidation of  $H_2$  by  $O_3$  under the particular conditions of the experiments and at pressures of about one millimeter was found to have a quantum yield of the order of magnitude of one.

### I. Introduction

Photolysis of water is undoubtedly the most important photochemical reaction occurring in nature. It is the basic reaction governing the photosynthesis of plants. It is in general assumed that photolysis of water vapor in the upper atmosphere led to the formation of free oxygen over geologic time<sup>1</sup>. The free hydrogen formed in this way escaped

\* National Science Foundation Postdoctoral Fellow, 1958–1959, on leave of absence from Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena 3, California.

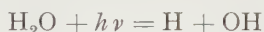
\*\* On leave from The University of California, La Jolla, California.

<sup>1</sup> See for example, UREY, H.C.: The atmospheres of the planets. In *Handbuch der Physik*, Bd. 52, S. 379. 1959.

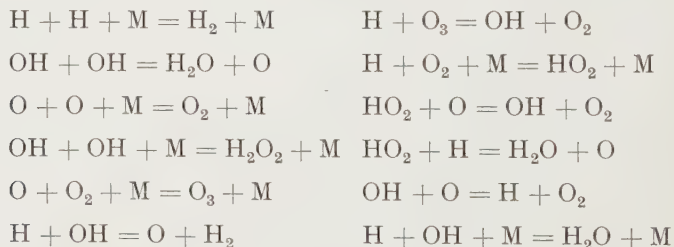
from the earth because of its small molecular weight. This view is supported by the fact that a trace of free molecular hydrogen (about 0.5 ppm) is found in air. However, up to now no laboratory experiments have been carried out that show that photolysis of water vapor in the presence of comparable amounts of molecular oxygen can lead to the formation of molecular hydrogen in measurable quantities. The experimental observations described in the following show that these assumptions are in agreement with laboratory findings.

More recently a related reaction, the decomposition of water by ionizing radiation, has been studied in great detail, because of its dominant role among the causes of radiation poisoning, and because of its implications in reactor technology<sup>2</sup>. Unfortunately our knowledge of the more detailed kinetics of the two related reactions today is very incomplete. Differences in the two reactions are due to the occurrence of charged particles in the case of ionizing radiation, and new information on charged particle reactions could be obtained from a comparison of the two reactions if more complete experimental data were available.

The first step in the photochemical reaction



is followed by many possible secondary reactions such as:



The reaction products  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{O}_3$  have also been found in the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}$  by ionizing radiation, though yield and relative ratio of the products varies widely with experimental conditions. Measurements by TAYLOR<sup>3</sup> have shown that the effective quantum yield for the production of  $\text{H}_2$  by photolysis of  $\text{H}_2\text{O}$  is smaller than one. No experiments had been carried out on photolysis of  $\text{H}_2\text{O}$  in the presence of  $\text{O}_2$ . The use of tritium as a tracer provides a relatively simple and fast method for the measurement of small quantities of  $\text{H}_2$  in the

<sup>2</sup> ALLEN, A.O.: Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy **7**, 51; (1956). — HOCHANANDEL, C.J.: Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, **7**, 527 (1956).

<sup>3</sup> TAYLOR, H.A., and M.C. CHEN: The Threshold of Space (M. ZELIKOFF, ed.), p. 111. London: Pergamon Press 1957.

presence of other gases. The results obtained are not of high precision because of a difference in the chemical behavior of tritium and hydrogen, because the counting of  $T$  concentration is subject to various errors, and because of fluctuations in the intensity of the light source. The experiments carried out so far were intended to prove the feasibility of the method and the usefulness of the light source, and to give a series of semi-quantitative results.

## II. Experimental procedure

**1. Light Source.** Initially, a Dacey-Hodgins lamp<sup>4</sup> was proposed to provide the ultraviolet radiation to photodissociate water vapor and molecular oxygen. This lamp was supposed to emit the 1470 Å resonance line of xenon<sup>5,6</sup>. However, spectroscopic examination of the light emitted did not show this line. According to GROTH and v. WEYSENHOFF, thin wall quartz as used in the lamp does not transmit light of this wavelength<sup>7</sup>. Because of this disagreement in the literature we have reinvestigated the transmission characteristics of high-quality, ultraviolet-transmitting quartz with a vacuum spectrograph. Quartz samples 0.03 mm thick were found not to transmit more than  $10^{-3}$  of the incident 1470 Å radiation. The commercially fabricated Dacey-Hodgins lamp originally investigated was disassembled. The thickness of the quartz inner tube was found to be 0.3 mm. A 0.05 mm sample of this quartz transmitted less than  $10^{-3}$  of the incident radiation at 1470 Å. This meant that this particular Dacey-Hodgins lamp could not have transmitted more than  $10^{-18}$  of the 1470 Å resonance line produced in the xenon discharge.

The requirements for experiments on photodissociation of water vapor were fulfilled by the use of a high-pressure xenon arc. According to TANAKA et al., the continuous xenon emission spectrum has a maximum near 1700 Å in the vacuum ultraviolet<sup>8-10</sup>, and high quality quartz transmits light of this wavelength. The log of the intensity of the xenon emission vs. wavelength has been plotted in Fig. 1 from TANAKA's data. The log of the intensity of the lamp radiation that is absorbed by both molecular oxygen and water vapor at partial pressures of 2 mm Hg is also plotted in Fig. 1 using the relationship,

$$I_a = I_0(1 - e^{-kx})$$

<sup>4</sup> DACEY, J. R., and J. W. HODGINS: Canad. J. Res. B **28**, 90 (1950).

<sup>5</sup> WIJNEN, M. H. J., and H. AUSTIN TAYLOR: J. Chem. Phys. **21**, 233 (1953).

<sup>6</sup> ZELIKOFF, M., and L. M. ASCHENBRAND: J. Chem. Phys. **22**, 1680 (1954).

<sup>7</sup> GROTH, W., and H. V. WEYSENHOFF: Z. Naturforsch. **11a**, 165 (1956).

<sup>8</sup> TANAKA, Y.: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 710 (1955).

<sup>9</sup> TANAKA, Y., A. S. JURSA and F. J. LEBLANC: J. Opt. Soc. Amer. **48**, 304 (1958).

<sup>10</sup> WILKINSON, P. G., and Y. TANAKA: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 344 (1955).

where  $I_a$  is the intensity absorbed,  $I_0$  the lamp intensity,  $x$  the equivalent absorption path, and  $k$  the absorption coefficient. The values for the absorption coefficients were taken from WATANABE's work<sup>11</sup>. The

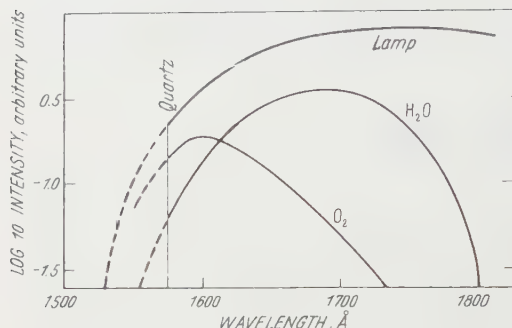


Fig. 1. Relative number of quanta emitted by xenon lamp and absorbed by  $H_2O$  and  $O_2$  respectively. Estimated from data given by WATANABE<sup>11</sup>, and TANAKA, et. al.<sup>8-10</sup>

maximum number of quanta absorbed by the water vapour occurs at 1690 Å where the absorption coefficient is 115  $cm^{-1}$ .

The quantum output of the lamp at various xenon pressures was determined by measuring by titration the rate of ozone formation when molecular oxygen flows through the reaction chamber at a

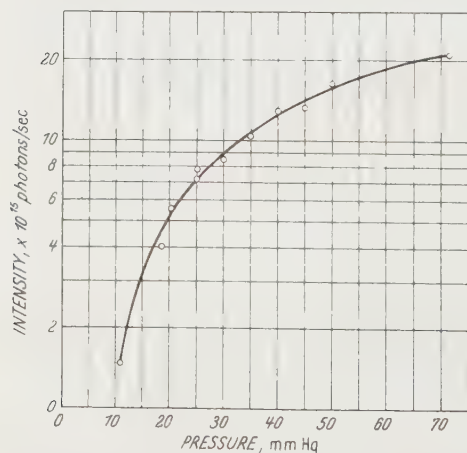


Fig. 2. Quantum output of xenon lamp as a function of xenon pressure as determined from ozone formation in a one atmosphere oxygen stream

pressure of one atmosphere. At this pressure all the radiation emitted by the lamp from the quartz cut-off around 1570 Å up to about 1800 Å is absorbed by the oxygen. In the experiments in which one to two mm of water vapor were used, the water vapor can be assumed to have absorbed approximately the same number of quanta that were absorbed by the oxygen at atmospheric pressure. The number of quanta absorbed by oxygen that led to the formation of  $O_3$  are plotted in Fig. 2. For pressures between 10 and 70 mm Hg, the quantum output of the lamp varied from  $1.5 \times 10^{15}$  photons/sec to  $20 \times 10^{15}$  photons/sec. How-

ever, after prolonged operation of the order of hours the light output decreased very markedly, so that for most experiments a considerable uncertainty exists with respect to the light output of the lamp. This

<sup>11</sup> WATANABE, K.: *Advances in Geophysics*, Vol. 5 (ed. H.E. LANDSBERG and J. VAN MIEGHEM). New York: Academic Press Inc. 1958.



decrease was caused by the accumulation of impurities in the lamp. High light output could be restored by refilling the lamp with clean xenon gas.

The physical structure of the xenon lamp was of the Dacey-Hodgins type; however, because of the greater heat generated in a high-pressure lamp, the quartz walls were relatively thick, 0.3 mm, and the nickel electrodes were surrounded by a water-cooled jacket. The quartz tube which was connected to the rest of the tube by graded seals was 13 mm in diameter and 20 cm long. The reaction chamber was 80 mm in diameter and 25 cm long. After some ten minutes of operation the reaction chamber assumed an estimated temperature of about 100°C.

**2. Apparatus.** One milliliter of tritiated water containing 4 curies of tritium equal to  $10^{13}$  dpm was obtained from HARWELL. With all the necessary precautions taken this water was transferred to a twin

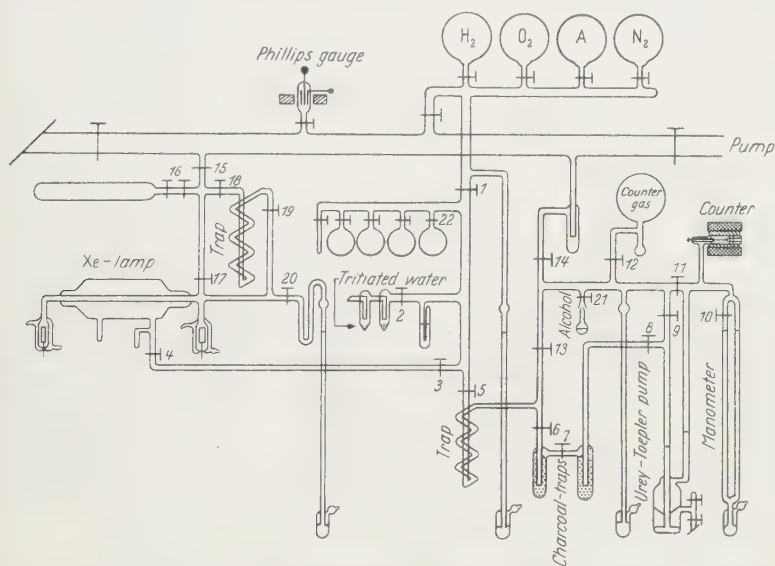


Fig. 3. Schematics of vacuum system for measurement of tritiated hydrogen formed by photolysis

vessel connected to a vacuum line that allowed repeated distillation for removal of dissolved gases formed by self-decomposition caused by tritium betas. For each run the reaction chamber of the lamp of about 1060 ml volume was filled with tritiated water vapor of a pressure of 1 to 2 mm through stopcocks 2, 3, and 4, and additional gases added (see Fig. 3). Reaction products were tapped off after illumination by utilizing the volume between stopcocks 1, 4, and 5 of about 150 ml. Gases were passed through a liquid-nitrogen-cooled spiral trap and absorbed in a liquid-nitrogen-cooled charcoal trap through stopcock 6. A measured amount of  $H_2$  from the storage bulb was then admitted as

a carrier and also absorbed in the charcoal. From there the gases were distilled into the second charcoal trap by allowing the first one to warm up to  $0^{\circ}\text{C}$  and cooling the second with liquid oxygen. For safety reasons this trap was surrounded with a brass can.

Meanwhile the counter was filled with a mixture of argon-ethylene (80% to 20%), following the procedure described by S. KAUFMAN and W.F. LIBBY<sup>12</sup>. The disadvantage of this procedure is that, because of the noticeable pressure of ethylene at liquid nitrogen temperature, all traps had to be warmed up before pumping whenever a good vacuum was necessary. A semi-automatic Toepler pump was used to pump the hydrogen from the cooled charcoal into the counter while all other gases remain absorbed. Recycling of the counting gas was necessary to insure complete mixing. The amounts of the gases added to the counter were measured and a factor was calculated giving the fraction of hydrogen in the reaction vessel that was transferred into the sensitive volume of the counter. The counter was made of stainless steel with a 1.5-inch lead shielding around it. It had a sensitive volume of about 14 ml. A Model 186 Nuclear Chicago Ampli-Count scaler was used for counting. The counter background was about 80 cpm.

It turned out that special precautions had to be taken in order to avoid contamination with traces of vapor of tritiated water. Since one filling for each experiment contained about  $10^{10}$  dpm of  $T$  disintegrations, it was necessary to prevent  $10^{-9}$  parts of this from entering the counter. A partial pressure of  $10^{-5}$  mm of tritiated water increased the background by more than 100 cpm. The gases had to be passed through the traps very slowly and a special trap was installed after stopcock 14 for the purpose of preventing vapor from diffusing back while the counter was evacuated. Occasional increases of the counter background to several hundred cpm made it necessary to remove traces of tritiated water vapor absorbed in the counter by allowing the counter to stand overnight with a filling of alcohol vapor.

### III. Experimental results

**1. Self-Decomposition of Tritiated Water Vapor.** The decomposition of water in the liquid and gaseous phase through ionizing radiation has been studied by several investigators<sup>2</sup>. The so-called G-factor, i.e., the number of  $\text{H}_2$  atoms formed per 100 eV of absorbed radiation energy was found to be between one and ten. Qualitatively, the decomposition through ionizing radiation leads to the same reaction products as photolysis, though the mechanism of secondary reactions must be assumed to be different because of the occurrence of charged particles. The average  $\beta$ -energy of tritium decay is 5 keV and has an average

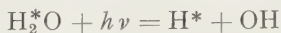
<sup>12</sup> KAUFMAN, S., and W.F. LIBBY: Phys. Rev. **93**, 1337 (1954).

range of approximately 1 mg per cm<sup>2</sup>. This is 1 cm of H<sub>2</sub>O vapor at STP. In the experiment two glass bulbs of 500 ml (1 and 2) were filled with the vapor of tritiated water of a  $T$  concentration of 4 curies per milliliter (according to Harwell specifications) at a pressure of 0.9 mm Hg. 75 mm H<sub>2</sub> was added to the one vessel and 30 mm O<sub>2</sub> to the other. Hence in each bulb about  $5 \times 10^9$  dpm of tritium occurred. The glass bulbs had a radius of about 4 cm and the average range of the tritium  $\beta$ 's in 0.9 mm of water vapor was about 10 meters. Therefore an average decay energy of 25 eV was absorbed per disintegration by the water vapor, or somewhat less if the range of the  $\beta$ 's was reduced by the O<sub>2</sub> to less than 4 cm. The other part of the  $\beta$  energy was absorbed by the wall and by O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> respectively. The bulbs were allowed to stand for 98 days (from 8 February until 18 May 1959) equal to  $1.5 \times 10^5$  min., so that a total of  $7 \times 10^{14}$  disintegrations occurred in each vessel. Thereafter the activity present in molecular hydrogen was measured in both vessels with the following results\*:

	Vessel 1	Vessel 2
Filling . . . . .	0.9 mm H <sub>2</sub> O*, 75 mm H <sub>2</sub>	0.9 mm H <sub>2</sub> O*, 30 mm O <sub>2</sub>
Total dpm . . . . .	$5 \times 10^9$	$5 \times 10^9$
Measured dpm in H <sub>2</sub> . .	$5 \times 10^5$	$1 \times 10^5$
Corresponding to . . .	$1 \times 10^{-4}$ mm H <sub>2</sub> *, or $1.7 \times 10^{15}$ atoms of H*	$2 \times 10^{-5}$ mm, or $3.4 \times 10^{14}$ atoms of H*
Apparent $G$ -factor . . .	$\sim 10$	$\sim 2$

The result is in good agreement with the expectation. However, because of the possibility of effects from the walls and from impurities, the only firm conclusion that can be drawn from these results is that self-decomposition from tritium  $\beta$  radiation is immaterial for all the photochemical experiments described below.

## 2. Photocatalyzed Isotope Exchange between Hydrogen and Water Vapor. The primary reaction



will undoubtedly be followed by the exchange reaction



This reaction has an activation energy of about 5 kcal. At a temperature of 100° C the exchange occurs on the average after about  $10^5$  collisions<sup>13</sup>. In the presence of H<sub>2</sub> almost every H\* formed will enter an H<sub>2</sub> molecule before it reacts in some other way. The reaction



\* The asterisk (\*) with the chemical symbol denotes tritiated substances.

<sup>13</sup> GEIB, K.H.: *Ergebn. exakt. Naturw.* **15**, 44 (1936). — FARKAS, A.: *Light and Heavy Hydrogen*. Cambridge: Cambridge University Press 1935.

requires an activation energy of the order of 12 kcal and is several orders of magnitude slower<sup>13</sup>. Therefore long chains of exchange reactions following every primary step cannot be expected.

A series of experiments with ten individual measurements of the  $T$ -activity in the  $H_2$  were made after illumination of mixtures of  $H_2^*O$  and  $H_2$ . As expected, it was found that the light increased the rate of the dark reaction (see previous section) by a factor greater than  $10^5$ . The partial pressure of  $H_2^*O$  irradiated was between 1 and 2 mm, and hence, from the absorption coefficient given by WATANABE<sup>11</sup> it follows that more than 50% of the light quanta emitted by the lamp between 1600 Å and 1800 Å were absorbed by the water vapor. The amount of the  $H_2$  present was varied between 2 and 20 mm Hg. The number of H atoms transferred from the tritiated  $H_2^*O$  to the  $H_2$  per light quantum emitted by the lamp as calibrated by ozone determinations, was found to be of the order of one. Because of the uncertainty in the number of light quanta actually absorbed by the water vapor only an order of magnitude of one for the quantum yield for the isotope exchange can be given. The time of illumination varied between 10 and 10,000 sec. The precision of the measurements could be greatly improved, but no attempt was made in this direction as the results within the limits of their error were in agreement with expectation. Three measurements were made with argon and nitrogen respectively also present during irradiation. No obvious influence of these gases was observed.

In two separate experiments, carried out with 1.0 mm  $H_2^*O$  and 16 mm  $H_2$ , the effect of oxygen was studied at a pressure of 1.1 mm and 0.5 mm respectively, and it was found that in both cases the quantum yield for the exchange was lowered by a factor of about one-half. Obviously, this was due to the fact that part of the quanta are absorbed by  $O_2$  and perhaps also that H atoms can react with  $O_2$  to give  $HO_2$  radicals before an exchange with  $H_2$  has taken place. (See however the paper by L. FARKAS and SACHSSE<sup>14</sup>.)

Example for a typical experiment:

$H_2^*O$ in chamber . . . . .	1.5 mm Hg
$H_2$ in chamber . . . . .	16 mm Hg
Time of illumination . . . . .	15 sec
Approx. no. of quanta emitted .	$2 \times 10^{17}$
dpm observed in counter . . .	3000
Total dpm in $H_2$ in chamber . .	$1.5 \times 10^7$

The chamber contained  $4.0 \times 10^{19}$  molecules of  $H_2^*O$  in the reaction chamber showing  $7.5 \times 10^9$  dpm of tritium. A fraction of  $2 \times 10^{-3}$  was

<sup>14</sup> FARKAS, L., and H. SACHSSE: Z. phys. Chem., Abt. B **27**, 111 (1934).

transferred to the  $\text{H}_2$  by the radiation, i.e.,  $1.6 \times 10^{17}$  atoms  $\text{H}^*$  were transferred by  $2 \times 10^{17}$  quanta so that the quantum yield for this particular experiment was 0.8. Other experiments gave values for the quantum yield somewhat greater than one.

**3. Steady State Concentration of Hydrogen Formed by Photolysis of Water Vapor in the Presence of Oxygen.** The amount of  $\text{H}_2$  formed by photolysis of water vapor in the presence of oxygen found in a few preliminary experiments was smaller than anticipated. With exposure

times of the order of an hour an activity in the  $\text{H}_2$  was obtained that was only slightly above background. As mentioned before, the light output of the lamp changes appreciably over longer periods of operation, and it was therefore decided that no attempts should be made to determine the quantum yield in the presence of oxygen directly, but instead, to measure the steady state concentration of  $\text{H}_2$  after overnight irradiation. It was found that thereafter no noticeable change in the  $\text{H}_2$  concentration was caused by further irradiation.

The results are shown in Fig. 4. The experiments were limited to a constant  $\text{H}_2\text{O}$  pressure of 1 mm Hg. The two points representing the runs with the lowest oxygen pressure to

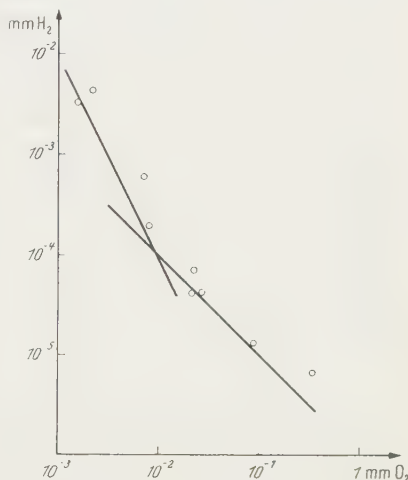


Fig. 4. Steady state concentrations of hydrogen resulting from irradiation of  $\text{H}_2\text{O}$  vapor at one millimeter pressure, as a function of amount of  $\text{O}_2$  present

the left of the figure were obtained by illumination of water vapor only, and by assuming that no  $\text{H}_2\text{O}_2$  or  $\text{O}_3$  had been formed. This assumption seems to be justified because the yield of these compounds is known to decrease with decreasing pressure<sup>2</sup>, and also to decrease with increasing temperature. The two straight lines in Fig. 4 that are drawn through the experimental points indicate a  $\text{H}_2$  concentration inversely proportional to the  $\text{O}_2$  concentration and to the square of the  $\text{O}_2$  concentration respectively. They represent the following equations:

$$[\text{H}_2] = 10^{-6} \times [\text{O}_2]^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = 10^{-8} \times [\text{O}_2]^{-2}.$$

Chemical symbols in brackets denote partial pressures in millimeters. It does not seem unreasonable that at low oxygen pressures the effects of the oxygen should be of second order while at higher  $\text{O}_2$  pressures a first order dependence should prevail.



4. Photochemical oxidation of  $H_2$  by  $O_2$ . In his experiments of the photolysis of water vapor TAYLOR<sup>3</sup> found a quantum yield of about 0.3 for the formation of  $H_2$ . In the presence of oxygen this quantum yield must be smaller by several orders of magnitude, depending on the rate of the back reaction, viz. the photochemical oxidation of molecular  $H_2$ . The rate of photochemical oxidation of  $H_2$  under the particular experimental conditions was determined in three experiments. For these experiments tritiated  $H_2^*$  was prepared by allowing  $H_2$  to exchange with  $H_2^*O$  in the reaction chamber by overnight irradiation. In one experiment the chamber was then filled with 0.9 mm  $H_2^*$  with a tritium content corresponding to  $8 \times 10^8$  dpm in the chamber and 2.0 mm of  $O_2$  were added. After 10,000 sec. of irradiation during which an estimated  $10^{19}$  quanta were absorbed by the  $O_2$  an activity corresponding to  $4 \times 10^8$  dpm in the  $H_2^*$  present in the counter was measured. In other words, 87% of the  $H_2^*$  originally present had been oxidized. As the number of  $H_2^*$  molecules originally present was about  $3 \times 10^{19}$ , of which  $2.6 \times 10^{19}$  had been oxidized, it follows that the quantum yield was of the order of one. The other two experiments gave similar though less accurate results.

### Conclusions

The steady state concentration of hydrogen that forms when  $H_2O$  is irradiated by ultraviolet light in the presence of oxygen is the hydrogen concentration at which the rate of formation of  $H_2$  through photolysis of  $H_2O$  vapor equals the rate by which the  $H_2$  formed is oxidized by the  $O_2$  present under the influence of light. The quantum yield for the photolysis of  $H_2O$  vapor is about 0.3. In the presence of oxygen, however, this quantum yield can be expected to be smaller because H atoms will tend to form  $HO_2$  radicals that will lead to the formation of  $H_2$  in rare cases only. The reverse reaction, i.e., the photo-oxidation of  $H_2$  in mixtures of  $H_2$  and  $O_2$  has been studied by KISTIAKOWSKY and SMITH<sup>15</sup>. Further experiments were made by GROTH and HARTECK<sup>16</sup> and more recently by VOLMAN<sup>17</sup>. All these experiments were made with flow systems. GROTH and HARTECK found that neither atomic oxygen nor atomic hydrogen leads to chain reactions resulting in the combustion of hydrogen. However, GROTH and HARTECK<sup>16</sup> found that at temperatures of more than 100° C ozone will react with  $H_2$  to give  $H_2O$  and  $O_2$ . This reaction was not observed at room temperature. HARTECK<sup>18</sup> expects that at lower temperatures free hydrogen will not be

<sup>15</sup> KISTIAKOWSKY, G. B., and M. S. SMITH: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 835 (1935).

<sup>16</sup> GROTH, W., and P. HARTECK: Z. Elektrochem. **44**, 621 (1938).

<sup>17</sup> VOLMAN, D. H.: J. Chem. Phys. **25**, 288 (1956).

<sup>18</sup> HARTECK, P.: J. Chem. Phys. **22**, 1746 (1954).

oxidized by oxygen at an observable rate under the influence of light. HARTECK expected that photolysis of water vapor in the presence of oxygen may therefore yield relatively high partial pressures of  $H_2$  although with very small quantum yield, because of the virtual absence of a back reaction. It was found by VOLMAN, however, that under the conditions of his experiments, relatively rapid oxidation of  $H_2$  occurred, showing quantum yields up to four. This is in agreement with our own observations. The small steady state hydrogen concentration obtained by irradiation of hydrogen in the presence of oxygen can in part be explained by the fact that the back reaction is relatively rapid, and by no means negligible. With a back reaction of a quantum yield equal to two per light quantum absorbed by oxygen, one finds that the net quantum yield for the reaction of formation of  $H_2$  per light quantum absorbed by  $H_2O$  must be of the order of  $10^{-6}$  or lower. It seems possible but not likely that wall reactions contributed to the low quantum yield found in the experiments. Further experiments, however, will be necessary before a more complete kinetic analysis of the data and a discussion of a possible role of wall reactions can be given. The pressure dependence of the  $H_2$  yields will have to be investigated before results can be extrapolated in a conclusive way to conditions prevailing in the upper atmosphere where photolysis of water vapor can take place and where pressures are lower by many orders of magnitude.

*Acknowledgements.* We appreciate the advice and interest of Professor WILHELM GROTH and the kind hospitality shown at his institute. During the experimental work Mr. A. HOYER acted as a laboratory assistant.

We are grateful to Professor P. HARTECK, Troy, N.Y., for an opportunity to discuss our results with him after this paper was completed. Dr. HARTECK tells us that the results are in perfect agreement with his estimates of individual rate constants and that he could see no indications for wall reactions that would complicate the kinetic analysis of the data. Apparent discrepancies between his estimates and our results are due to the great differences between temperature and pressure in the upper atmosphere and those prevailing during our experiments.

The research reported in this paper has been sponsored by the Air Force Cambridge Research Center of the *Air Research and Development Command, United States Air Force*, through its European Office.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

## Über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission einer Gasentladung

Von

W. FRANKE

Mit 19 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Oktober 1959)

By means of a photomultiplier the temporal course of the light emission due to electron impact is observed in vapours as methane and methylal. It is thus possible to observe single avalanches, their successors and the transition to breakdown. In methylal the rise time constant of light emission of single avalanches is compared with the rise time constant of the electron production measured by the electrical method. These rise time constants are found to be equal. By this way a quantum efficiency of  $3.5 \cdot 10^{-4}$  photons per avalanche electron could be derived in methylal. The growing rate of single avalanches of  $10^8$  electrons is shown to be decreased by space charge. — In methane series of avalanches were investigated: The electron drift velocity ( $v_- = b \cdot p \cdot E/p$ ;  $b \cdot p = 2.3 \cdot 10^5$  Torr  $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ,  $E/p$ : 40 bis 110 V/Torr  $\text{cm}$ ) and the average life time of excited states ( $\sim 7 \cdot 10^{-9}$  sec) were measured. In methane the breakdown is produced by series of avalanches, whereas in methylal with its smaller  $\gamma$  the rapid increase of light emission without successors indicates a breakdown mechanism by streamer formation.

### I. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission berichtet, die durch Elektronenlawinen sehr hoher Verstärkung in organischen Dämpfen wie Methan und Methylal ausgelöst wird. Der Nachweis dieser durch Stoßprozesse der driftenden Elektronen mit Dampfmolekülen verursachten Strahlung erfolgt mit Hilfe eines Photomultipliers, dessen Ausgangssignal mit einem schnellen Oszillographen beobachtet wird (Fig. 1). Neben dem Vergleich des zeitlichen Ablaufes der Photonenemission einer Lawine mit dem Strom ihrer Elektronenkomponente interessiert vor allem, ob der in nachlieferungsarmen Dämpfen beobachtete Entladungsmechanismus (steiler Stromanstieg nach bzw. während der Bildung der Primärlawine, „Kanal-aufbau“<sup>1)</sup>) mit der optischen Methode wiedergefunden wird und wie weit diese Vorgänge den mit der elektrischen Methode erhaltenen analog sind. Die für den Vergleich erforderliche gleichzeitige Untersuchung der Elektronenvermehrung und der Photonenemission wird erreicht, indem

<sup>1</sup> PFAUE, J., u. H. RAETHER: Z. Physik **153**, 523 (1959).

wir das optische und das elektrische Entladungssignal je einem Oszillographen zuführen und sie synchron triggern.

Die Entladungsuntersuchungen werden im homogenen Feld einer ebenen Entladungsstrecke durchgeführt (Einzelheiten s.<sup>2)</sup>). Die beiden Nickelelektroden (3,5 cm Ø, 0,8 cm Abstand) sind von einem kugelförmigen Glasrezipienten umgeben, der mit einer Vakuumanlage in Verbindung steht. (Druckangaben:  $\pm 0,3$  Torr, auf 20° C reduziert.) Die von der Entladung emittierte Strahlung gelangt zum Teil durch ein Quarzfenster im Rezipienten auf die in 6,5 cm von der Elektrodenmitte entfernt befindliche Photokathode des Multipliers (RCA 1 P 28). Zur Verbesserung

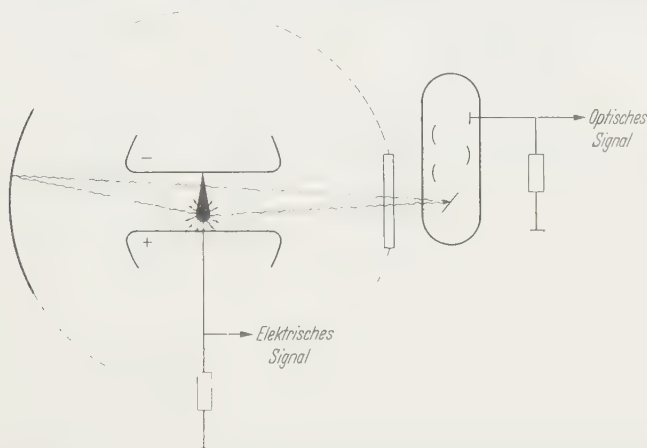


Fig. 1. Schematische Anordnung zur Beobachtung der elektrischen und optischen Entladungsvorgänge

des Geometriefaktors ist auf der gegenüberliegenden Rezipientenseite ein Silberspiegel aufgedampft. Eine Kühlung des Multipliers zur Reduzierung des Dunkelstromes ist nicht erforderlich, da während der Beobachtungszeit nur etwa ein Dunkelimpuls ausgelöst wird. — Die benutzten stabilisierten Hochspannungsquellen haben eine Konstanz von  $10^{-4}$ . Die daraus resultierenden Schwankungen der mittleren Gasverstärkung ( $< 3\%$ ) bzw. der mittleren Verstärkung des Multipliers ( $0,5\%$ ) stören die Beobachtungen nicht.

## II. Zur Meßmethode

### 1. Das elektrische Signal

Der im Außenkreis fließende Strom der Elektronenkomponente  $i_-(t)$  hängt mit der Anzahl der in der Entladungsstrecke driftenden Elektronen  $n_E(t)$  in folgender Weise zusammen:

$$i_-(t) = \frac{\varepsilon \cdot v_-}{d} n_E(t) \quad (1)$$

( $\varepsilon$  = Elementarladung,  $d$  = Plattenabstand). Dieser Elektronenstrom repräsentiert in guter Näherung den Gesamtstrom, da der Ionenanteil

<sup>2</sup> PFAUE, J.: Diplomarbeit Hamburg 1958. — FRANKE, W.: Diplomarbeit Hamburg 1959.

für Zeiten bis zu einigen Elektronenlaufzeiten  $T_- = d/v_-$  vernachlässigt werden kann. Bei hinreichender Größe des Ableitwiderstandes  $R$  erhalten wir zwischen  $i_-(t)$  und dem über  $R$  oszillographierten Spannungsabfall  $U(t)$  \*

$$i_-(t) = C^* \dot{U}(t) \quad (2)$$

( $C^*$  = wirksame Kapazität der Entladungsstrecke). Aus (1) und (2) folgt jetzt der Zusammenhang zwischen der Trägerzahl  $n_E(t)$  und der oszillographierten Spannung  $U(t)$

$$n_E(t) = \frac{C^* \cdot d}{\varepsilon \cdot v_-} \dot{U}(t). \quad (3)$$

Für die verwendete Versuchsanordnung ist bei  $d = 0,8$  cm die wirksame Kapazität  $C^* = 69$  pF. Die quantitativen Untersuchungen werden in Methylal durchgeführt, in dem bei  $E/p = 64,5$  V/Torr · cm die Driftgeschwindigkeit  $v = 8,9 \cdot 10^6$  cm/sec beträgt<sup>2</sup>. Somit erhalten wir für die Konstante in (3)

$$\frac{C^* \cdot d}{\varepsilon \cdot v_-} = 3,9 \cdot 10^7 \pm 15 \% \text{ nsec/mV.}$$

Durch Bestimmung der Neigung der erhaltenen Spannungsoszillogramme können wir also zu jedem Zeitpunkt die in der Entladungsstrecke vorhandene Elektronenzahl ablesen. [Gilt  $n_E(t) = e^{x_{v_-} t}$ , so ist der Spannungshub selbst ein Maß für  $n_E$ :  $n_E(t) = 1/\varepsilon \cdot C^* \cdot \alpha d \cdot U(t)$ .]

## 2. Das optische Signal

Werden bis zur Zeit  $t$  von der Entladung  $n_P(t)$  Photonen emittiert, so gelangen  $g \cdot n_P(t)$  Photonen auf die Photokathode des Multipliers ( $g$  = Geometriefaktor). Diese lösen  $q \cdot g \cdot n_P(t)$  Photoelektronen aus ( $q$  = Ausbeute), die im Multiplier auf das  $V$ -fache verstärkt die Anode erreichen. Diese  $V \cdot q \cdot g \cdot n_P(t)$  Elektronen erzeugen am Multiplierausgang einen Spannungsabfall  $U(t)$ , den wir oszillographisch beobachten. Bei hinreichend großem Außenwiderstand  $R$  ist

$$n_P(t) = \frac{C_M^*}{\varepsilon \cdot V \cdot q \cdot g} U(t) \quad (4)$$

\* Dieser Spannungsabfall bewirkt eine Spannungsabsenkung an der Entladungsstrecke. Eine Abschätzung ergibt, daß eine Absenkung der Spannung von  $10^{-4}$  erst erreicht wird, wenn innerhalb eines Zeitraumes von etwa RC ungefähr 20 Lawinen mit je  $10^8$  Trägern abgelaufen sind. Dies ist im allgemeinen nicht der Fall.



( $\varepsilon$  = Elementarladung,  $C_M^*$  = wirksame Anodenkapazität des Multipliers). Die Höhe des beobachteten Spannungsimpulses gibt also die Gesamtzahl der emittierten Photonen an (integrierende Schaltung).

Bei der vorliegenden Anordnung haben wir den Geometriefaktor für die Elektrodenachse zu  $g = 3,2 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Zum Elektrodenrand hin nimmt er etwas zu.

Die Ausbeute  $q$  (Elektronen pro auftreffendes Photon) berechnen wir aus der für den Photomultiplier RCA 1 P 28 vom Hersteller bei  $\lambda = 3400 \text{ \AA}$  und einer mittleren Verstärkung von  $V = 10^6$  angegebenen mittleren Empfindlichkeit von  $2,26 \cdot 10^4 \text{ Amp/Watt}$  Lichtleistung und der dem Datenblatt entnommenen relativen spektralen Empfindlichkeitsverteilung für ein Spektrum konstanter Energie. Für das Maximum der Ausbeute bei  $\lambda = 3700 \text{ \AA}$  ergibt sich  $q = 8,3 \cdot 10^{-2}$ . Die relative Ausbeute ist in Fig. 2 dargestellt.

Mit  $C_M^* = 19,5 \text{ pF}$  und der benutzten Verstärkung  $V = 2,3 \cdot 10^5$  erhalten wir somit für die Konstante in (4)

$$\frac{C_M^*}{\varepsilon \cdot V \cdot q \cdot g} \approx 2,0 \cdot 10^3 \text{ mV}^{-1}.$$

Für diese Konstante können keine Genauigkeitsangaben gemacht werden, da uns zur Abschätzung des Fehlers der Quantenausbeute die Unterlagen fehlen.

Zu den Fehlern der Einzelgrößen können wir folgendes sagen: Die Bestimmung der Kapazität ist mit einem Fehler von 2,5% behaftet. Die relative Streuung  $\sigma_M$  des Verstärkungsfaktors  $V$  für einzelne Photoelektronen läßt sich für einen s-stufigen Multiplier bei Annahme einer Poisson-Verteilung der Sekundärelektronen in jeder Stufe abschätzen<sup>3</sup>:

$$\sigma_M^2 = (1 - 1/V)/(V^{1/s} - 1).$$

Da bei konstantem Photonenbeschuß die Zahl der emittierten Photoelektronen nach einer Poisson-Verteilung um den Mittelwert  $n_{PE}$  streut, folgt für die relative Streuung  $\sigma_A$  der an der Anode des Multipliers eintreffenden Elektronen<sup>4</sup>:

$$\sigma_A^2 = (1 + \sigma_M^2)/n_{PE}.$$

Da wir später keine Elektronenlawinen mit einer geringeren Verstärkung als etwa  $3 \cdot 10^8$  zur quantitativen Auswertung heranziehen wollen und uns derartige Lawinen — wie sich zeigen wird — etwa  $n_{PE} = 30$  Elektronen an der Photokathode liefern, müssen wir bei einem 9-stufigen Multiplier und der eingestellten Verstärkung von  $V = 2,3 \cdot 10^5$  mit einer Streuung der Ausgangsimpulse von  $\sigma_A \approx 20\%$  rechnen.

<sup>3</sup> MORTON, G. A., u. J. A. MITCHEL: Nucleonics 4, 16 (1949).

<sup>4</sup> SAUTER, F.: Z. Naturforsch. 4a, 682 (1949).

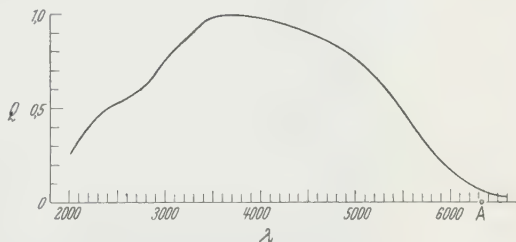


Fig. 2. Normierte relative Ausbeute  $Q$  (Elektronen pro auftreffendes Photon) des benutzten Photomultipliers RCA 1 P 28

### III. Meßergebnisse

#### 1. Photonenemission einzelner Lawinen

In Fig. 3 ist das in Methylal erhaltene Oszillogramm einer großen Lawine nach der optischen und der elektrischen Methode gegenübergestellt ( $p = 288$  Torr,  $d = 0,8$  cm,  $U = 14,8$  kV,  $R \cdot C = 10^{-5}$  sec,  $n_E \approx 10^9$ ). Durch halblogarithmische Umzeichnung derartiger Oszillogrammpaare wird deutlich, daß sowohl Photonenproduktion wie Elektronenzahl exponentiell zunehmen; die Anstiegskonstante  $\tau_L$  streut um einen Mittelwert (Fig. 4). Bei gleichen Lawinen stimmen die nach der optischen und

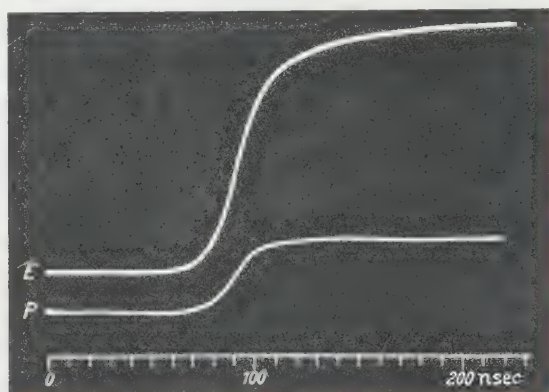


Fig. 3. Beispiel eines Spannungsozillogrammpaares einer Elektronenlawine mit etwa  $10^9$  Trägern in Methylal bei statischer Durchbruchspannung; ( $E$ ) nach der elektrischen und ( $P$ ) nach der optischen Methode registriert. ( $p = 288$  Torr;  $d = 0,8$  cm;  $U = 14\,800$  V;  $RC = 10^{-5}$  sec)

elektrischen Methode erhaltenen Anstiegszeitkonstanten gut überein (Fig. 5). Hieraus entnehmen wir, daß die Photonenproduktion über den gesamten beobachteten Bereich proportional zur Elektronenzahl verläuft.

Die Schwankungen der Anstiegszeitkonstanten  $\tau_L$  verschiedener Lawinen liegen zwischen 3 und 8 nsec\* (Fig. 6). Berechnen wir die Zeitkonstante  $\tau_L = 1/\alpha v_-$  aus bekannten  $\alpha$ -Werten<sup>5</sup> und  $v_-$ -Werten<sup>2</sup>, ( $\alpha = 32,5$  cm<sup>-1</sup> und  $v_- = 8,8 \cdot 10^6$  cm/sec bei obigen Versuchsbedingungen) so erhalten wir  $1/\alpha v_- = 3,5$  nsec. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem

\* Für die Bestimmung dieser Anstiegszeitkonstanten benutzen wir Oszillogramme, die von einem Oszillographen mit einer eigenen Anstiegszeitkonstanten von 2,5 nsec (Anstiegszeit 10 bis 90%  $t_A = 7$  nsec) aufgezeichnet werden. Eine Abschätzung zeigt, daß der Einfluß auf die gemessenen Anstiegszeitkonstanten von  $> 3$  nsec sicher kleiner ist als die bei der Übertragung ins logarithmische Netz entstehenden Auswertefehler von etwa  $\pm 5\%$ . Es wurde daher von einer Korrektur abgesehen.

<sup>5</sup> SCHLUMBOHM, H.: Z. angew. Phys. **11**, 156 (1959).

kleinsten beobachteten  $\tau_L$  überein. Der Mittelwert  $\bar{\tau}_L = 5,3$  nsec liegt etwa um das 1,5fache höher als  $1/\alpha v_-$ . Die gleiche Erscheinung wurde in Methan beobachtet<sup>6,7</sup>. Ihre Ursache ist in der Eigenraumladung der Lawinen zu sehen.

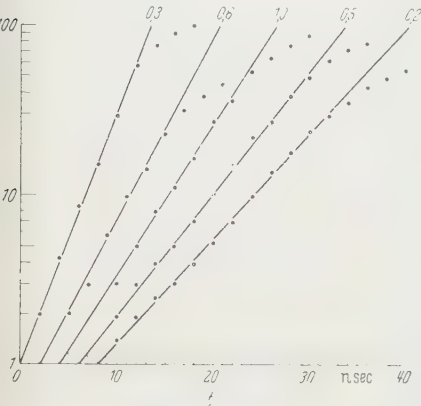


Fig. 4. Halblogarithmische Darstellung der nach der optischen Methode in Methyal erhaltenen Spannungsoszillogramme von Elektronenlawinen. Parameter: Häufigkeit des Auftretens. (Versuchsbedingungen siehe Fig. 3)

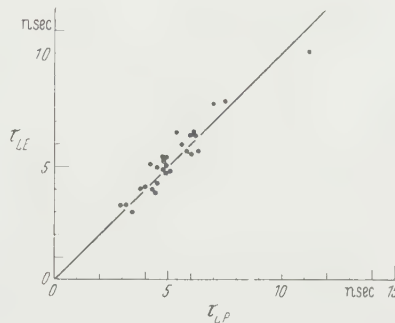


Fig. 5. Zeitkonstanten des exponentiellen Anstieges verschiedener Elektronenlawinen in Methyal.  $\tau_{LE}$  nach der elektrischen und  $\tau_{LP}$  nach der optischen Methode registriert. Eingezeichnete Gerade:  $\tau_{LP}/\tau_{LE} = 1$ . (Versuchsbedingungen s. Fig. 3)

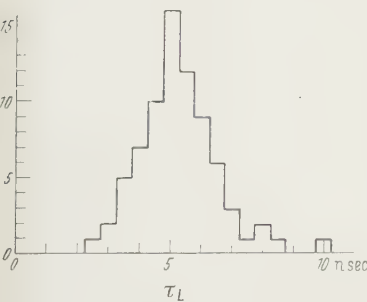


Fig. 6. Häufigkeitsverteilung der in Methyal beobachteten Lawinenanstiegszeitkonstanten  $\tau_L$ . (Versuchsbedingungen s. Fig. 3)

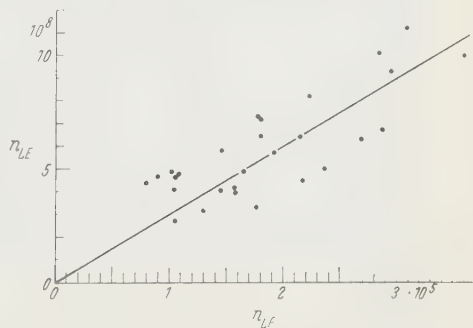


Fig. 7. Anzahl der Photonen  $n_{LP}$ , die bis zum Erreichen der maximalen Elektronenzahl  $n_{LE}$  von verschiedenen Lawinen in Methyal emittiert wurden. Eingezeichnete Gerade:  $n_{LP}/n_{LE} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ . (Versuchsbedingungen s. Fig. 3)

Aus dem Vergleich der nach der optischen und elektrischen Methode erhaltenen Oszillogramme läßt sich weiterhin die Zahl der Photonen bestimmen, die pro Lawinenelektron gebildet werden. Hierzu entnehmen wir jedem Oszillogrammpaar an der Stelle maximaler Steigung  $\dot{U}$

<sup>6</sup> FROMMHOLD, L.: Z. Physik **156**, 144 (1959).

<sup>7</sup> FRANK, G.: Diplomarbeit Hamburg 1959.

zur Berechnung der Elektronenzahl  $n_E$  nach (3) und  $U$  zur Berechnung der Photonenzahl  $n_P$  nach (4). Aus dem Vergleich der  $n_E$ - und  $n_P$ -Paare (Fig. 7) ergibt sich die Quantenausbeute pro Elektron der im Multiplier nachweisbaren Quanten einer Lawine in Methylal im Mittel zu  $n_{LP}/n_{LE} = 3,5 \cdot 10^{-4}$  ( $p = 288$  Torr und  $E/p = 64,5$  V/Torr cm). Fehlergrenzen können für diesen Quotienten durch die Unsicherheit in der Ausbeute des Multipliers leider nicht angegeben werden. — Da bislang keine Anhaltspunkte für den nachweisbaren Wellenlängenbereich der Strahlungsemission einer Gasentladung in Dämpfen vorliegt, haben wir mit dem Maximum der relativen Ausbeute, d.h. für  $\lambda = 3700$  Å gerechnet (vgl. Fig. 2). Die ermittelte Photonenzahl kann also etwas zu gering sein.

Für einen Vergleich dieser Quantenausbeute stehen uns nur Angaben in Gasen zur Verfügung: Wir entnehmen früheren Untersuchungen, in denen die Bedeutung des Photoeffektes für die Nachlieferung festgestellt werden sollte<sup>8</sup>, daß in Wasserstoff die Zahl der Photonen pro Lawinenelektron etwa 1 ist ( $p = 0,8$  und  $7,1$  Torr,  $E/p$  zwischen 150 und 400 V/Torr cm). In Wasserstoff wurde darüber hinaus festgestellt, daß die emittierte Strahlung sehr kurzwellig ist und eine Wellenlänge von etwa 1000 Å besitzt<sup>8,9</sup>. Neuere Versuche unter Verwendung eines Multipliers zeigten, daß die Quantenausbeute pro Lawinenelektron in Luft etwa 0,4 beträgt (im Bereich von 40 bis 120 Torr und  $E/p$  von 50 bis 70 V/Torr cm) und für die Lawinenstrahlung oberhalb 2000 Å der Hauptteil zwischen 3300 und 3600 Å liegt<sup>10</sup>.

## 2. Lawinenketten

Nehmen wir statt Methylal Methan, das in Verbindung mit einer Nickelkathode ein relativ hohes  $\gamma$  zeigt, so treten schon bei Lawinenverstärkungen von etwa  $10^7$  mit merklicher Wahrscheinlichkeit Nachfolger auf. Fig. 8 zeigt Oszillogramme von solchen Lawinenketten. (Die Zeitkonstante des Multiplifieraußenkreises wurde hierbei von der Größenordnung der Zeitkonstanten des Lawinenanstieges  $\tau_L \approx 5$  nsec gewählt; differenzierende Schaltung). Der zeitliche Abstand einzelner Lawinen ist von der Größe der Laufzeit der Elektronen  $T_- = d/v_-$  durch die Entladungsstrecke, was auf eine Nachlieferung durch kathodischen Photoeffekt deutet. Die Auswertung der Lawinenabstände erlaubt daher wie bei der elektrischen Methode eine Bestimmung der Driftgeschwindigkeit der Elektronen in Methan.

Eine genauere Betrachtung der Ketten zeigt eine Schwankung der Impulsabstände, die in erster Linie darauf zurückzuführen ist, daß die

<sup>8</sup> COSTA, H., u. H. RAETHER: Naturwiss. **36**, 593 (1938). — COSTA, H.: Z. Physik **113**, 531 (1939).

<sup>9</sup> CORRIGAN, S. J. B., u. A. V. ENGEL: Proc. Roy. Soc. Lond. **245**, 335 (1958).

<sup>10</sup> LEGLER, W.: Z. Physik **143**, 173 (1955).

Emission der Photonen nicht erst bei Ankunft der Lawine an der Anode (maximale Emission), sondern entsprechend der Trägervermehrung  $e^{\alpha x}$  bereits vorher stattfindet. Fig. 9 zeigt eine beobachtete Verteilung. — Die Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Zeit ist mit Berücksichtigung der mittleren Lebensdauer  $\tau_1$  des durch Elektronenstoß angeregten Zustandes berechnet worden und liefert folgendes Ergebnis<sup>11</sup>:

$$\left. \begin{aligned} f(t) &= 1/\tau_0 e^{t/\tau_L} \\ \text{für } -T_- < t < 0 \\ f(t) &= 1/\tau_0 e^{-t/\tau_1} \\ \text{für } t > 0, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wo  $\tau_0 = \tau_L + \tau_1$  und  $\tau_L = T_-/\alpha d$  die Zeitkonstante der exponentiellen Trägervermehrung ist und der zeitliche Nullpunkt im Abstand  $T_-$  vor der Auslösung des Primärelektrons gewählt wurde.

Die durch Auswertung der Oszillogramme bei verschiedenen  $E/p$ -Werten erhaltenen Verteilungen gestatten bei halblogarithmischer Auftragung nach (5) folgende drei Aussagen:

a) Aus der Lage des häufigsten Abstandes (Maximum der Verteilung) erhält man  $T_-$  und somit die Driftgeschwindigkeit  $v_- = d/T_-$  (Fig. 10). Die Elektronenbeweglichkeit ergibt sich daraus wegen  $v = b \cdot p \cdot E/p$  zu  $\mu = 2,3 \cdot 10^5$  Torr  $\text{cm}^2/\text{V sec}$  in Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren<sup>6,12</sup>.

b) Aus dem Abfall der Verteilungen gewinnt man die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes  $\tau_1$ . Sie ergab für alle Verteilungen  $\tau_1 = 7$  nsec (unabhängig von  $E/p$  im Bereich von 40 bis 110 V/Torr cm).

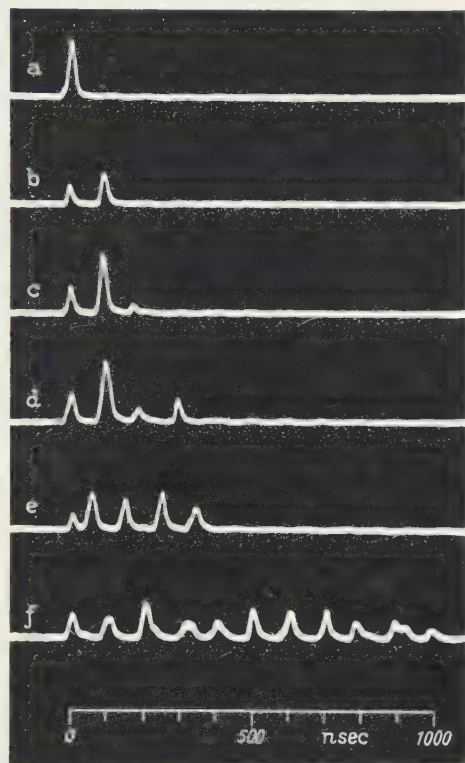


Fig. 8. Oszillogramme von Lawinenketten verschiedener Generationszahl in Methan; nach der optischen Methode aufgenommen. Die Trägerzahl schwankt statistisch; sie beträgt bei der kleinsten abgebildeten Lawine etwa  $10^7$ , bei der größten  $10^8$ . ( $p = 470$  Torr;  $d \approx 0,8$  cm; (a) bis (e):  $U = 14750$  V;  $\mu = 0,5$ ; (f):  $U = 14880$  V;  $\mu = 0,6$ ;  $\mu = \gamma(\epsilon \alpha d - 1)$ )

<sup>11</sup> LEGLER, W.: Z. Physik **140**, 221 (1955).

<sup>12</sup> KLUCKOW, R.: Z. Physik **148**, 564 (1957).



c) Der Anstieg gibt schließlich Auskunft über die Zeitkonstante des exponentiellen Anstieges  $\tau_L = T_L/\alpha d$ . Aus der in Fig. 9 gezeigten Verteilung entnehmen wir z.B.:  $\tau_L = 8,7 \pm 20\%$  nsec. Vergleichen wir die

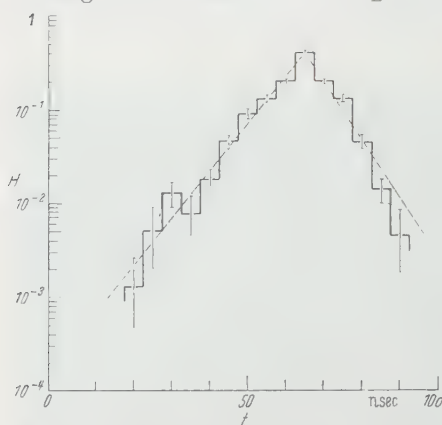


Fig. 9. Zeitliche Verteilung der Häufigkeit  $H$  für die Auslösung von Nachfolgeelektronen durch Photoeffekt in Methan. ( $p=119$  Torr;  $d=0,8$  cm;  $U=5100$  V)

gemessene Zeitkonstante  $\tau_L$  mit der aus bekannten  $\alpha$ -Werten<sup>5</sup> und obigen  $v_-$ -Werten ( $\alpha=22,5$  cm<sup>-1</sup>,  $v_-=1,23 \cdot 10^7$  cm/sec für die in Fig. 9 angegebenen Daten) berechneten Zeitkonstanten  $1/\alpha v_- = 3,6$  nsec, so ergibt sich eine erhebliche Abweichung von  $1/\alpha v_-$ . Aus den bei verschiedenen Lawinenverstärkungen  $e^{\alpha d}$  aufgenommenen Verteilungen entnehmen wir weiterhin, daß diese Abweichung mit wachsendem  $\alpha d$  zunimmt. Dieser Befund wurde auch an den Anstiegen von einzelnen Lawinen beobachtet und

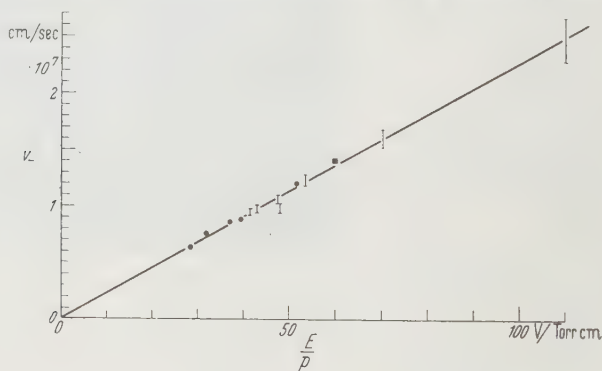


Fig. 10. Elektronendriftgeschwindigkeit in Methan.  $v_-=2,3 \cdot 10^5 \cdot E/p$ . ● Meßpunkte von FROMMHOFF<sup>6</sup>; ■ Meßpunkt von KLUCKOW<sup>12</sup>; I eigene Meßergebnisse

**Aufspaltung der Nachfolgeneration.** Die Auslösung von Nachlieferungselektronen an der Kathode erfolgt mit einer Wahrscheinlichkeit, die um einen Mittelwert statistisch verteilt ist. Die einzelne Lawine ist also während ihres Ablaufes innerhalb  $T_L$  durchaus in der Lage — wenngleich selten — mehr als ein Nachfolgerelektron in der unmittel-

<sup>13</sup> SCHLUMBOHM, H.: Z. Physik **551**, 563 (1958).

<sup>14</sup> RICHTER, K.: Z. Physik **157**, 130 (1959).

bar folgenden Generation auszulösen (s. Fig. 11). Erzeugen diese ihrerseits Nachfolger, so entsteht eine Folge von Doppel- oder Mehrfachlawinen (Fig. 12). Die Beobachtung zeigt, daß die Lawinen einer Gene-

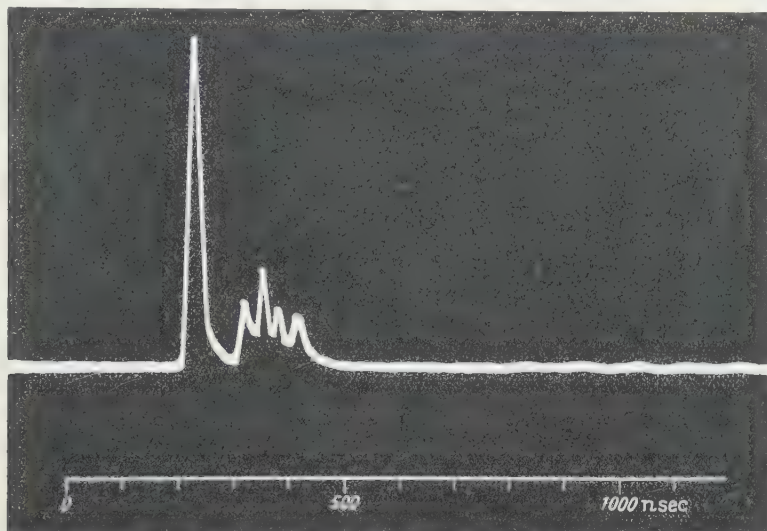


Fig. 11. Auslösung von vier Sekundärlawinen in der ersten Generation durch eine Primärlawine in Methan; nach der optischen Methode registriert. ( $p = 470$  Torr;  $d = 0,8$  cm;  $U = 14880$  V;  $RC = 5 \cdot 10^{-8}$  sec;  $\mu = 0,6$ ;  $\mu = \gamma(e^{\alpha d} - 1)$ )

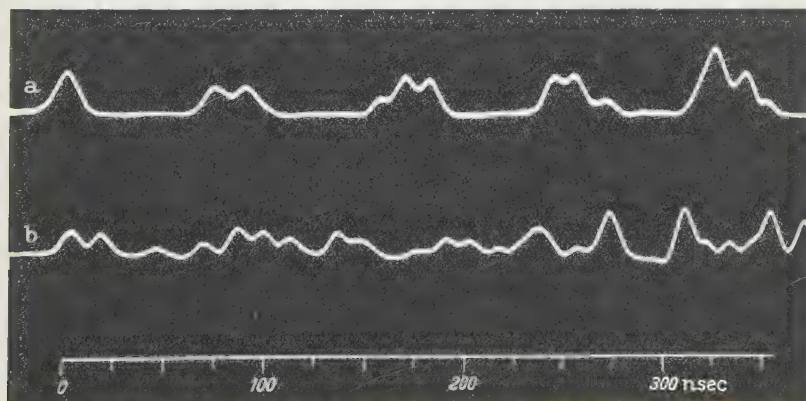


Fig. 12. Lawinenketten mit aufgespaltenen Nachfolgenerationen in Methan; nach der optischen Methode aufgenommen. ( $RC = 10^{-8}$  sec). (a) Sehr gut aufgelöst,  $p = 297$  Torr;  $d = 0,8$  cm;  $U = 9920$  V. (b) nicht mehr aufgelöst,  $p = 14,5$  Torr;  $d = 0,8$  cm;  $U = 1280$  V.

ration um so enger zueinander liegen, je größer der Druck ist. Nach dem oben Gesagten ist es verständlich, da bei großem Druck  $\alpha d$  groß, mithin die Photoemission an der Anode konzentriert ist, während bei kleinem Druck wegen des kleineren  $\alpha d$  die Wahrscheinlichkeit größer ist, daß eine Lawine schon vor dem Erreichen der Anode Sekundärelektronen auslöst.

Die Nachfolgelawinen streuen [mittlere Streuung  $\sigma^2 = (T/\alpha d)^2 + \tau_1^2$ ] um einen mittleren zeitlichen Abstand  $T = T_0 (1 - 1/\alpha d) + \tau_1$ <sup>11</sup>. Für die relative Aufspaltung der Nachfolgegegeneration d.h. das Verhältnis von mittlerer Streubreite zum mittleren Generationsabstand gilt dann in erster Näherung  $\sigma/T = 1/\alpha d$  (vgl. oben). Eine genaue Rechnung für die in Fig. 12 angegebenen Daten zeigt, daß sich beim Übergang von 300 auf 15 Torr die relative Aufspaltung etwa verdoppelt.

*Townsend-Durchbruch.* Wird die Spannung bis zur statischen Spannung erhöht, so steigt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten langer

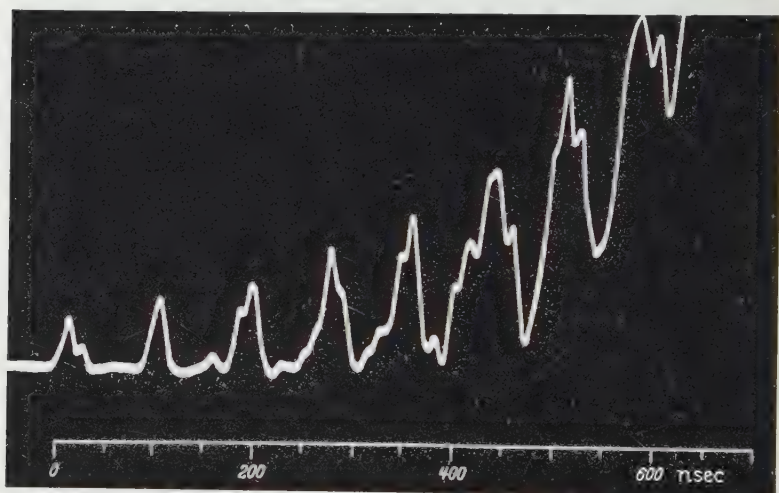


Fig. 13. Oszillogramm eines Townsend-Durchbruches bei statischer Durchbruchspannung in Methan; nach der optischen Methode aufgenommen. Trägerzahl der ersten Lawine (links) etwa  $10^7$ . ( $p = 297$  Torr;  $d = 0,8$  cm;  $U = 10\,500$  V;  $RC = 5 \cdot 10^{-9}$  sec)

Ketten, die schließlich den Durchschlag herbeiführen. Fig. 13 zeigt einen Ausschnitt aus einer Lawinenfolge, die zum Durchschlag führt. Der vollständige Verlauf ist nur visuell beobachtet worden und zeigt einen ständigen Anstieg des Stromes. Ähnliche Oszillogramme wurden bereits nach der elektrischen Methode aufgenommen<sup>15</sup>. Im vorliegenden Fall wird im Gegensatz zur elektrischen Methode die Ionenkomponente beim Stromanstieg nicht mitgemessen, vielmehr wird nur die Elektronenkomponente beobachtet. Diese sollte für den Townsend-Durchschlag bei statischer Spannung und schwacher Einstrahlung linear anwachsen<sup>12</sup>. Den beobachteten nahezu exponentiellen Anstieg deuten wir im Anschluß an<sup>15</sup> als Auswirkung der akkumulierten Raumladung der positiven Ionen auf die Stoßionisierungsausbeute der folgenden Lawinen. Über ein entsprechendes Ergebnis in Gasen ist bereits berichtet worden<sup>12,16</sup>.

<sup>15</sup> PFAUE, J.: In Vorbereitung.

<sup>16</sup> MIELKE, H.: Z. angew. Phys. **11**, 409 (1959). — KÖHRMANN, W.: Z. angew. Phys. **11**, 414 (1959).

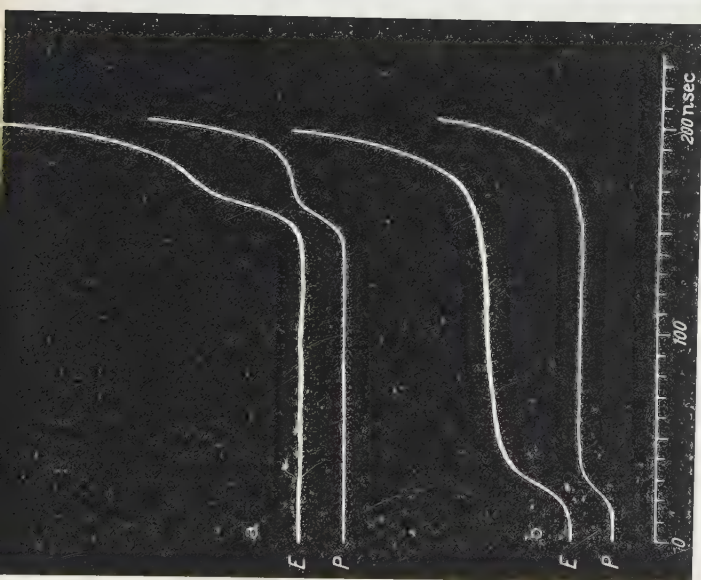


Fig. 14 a

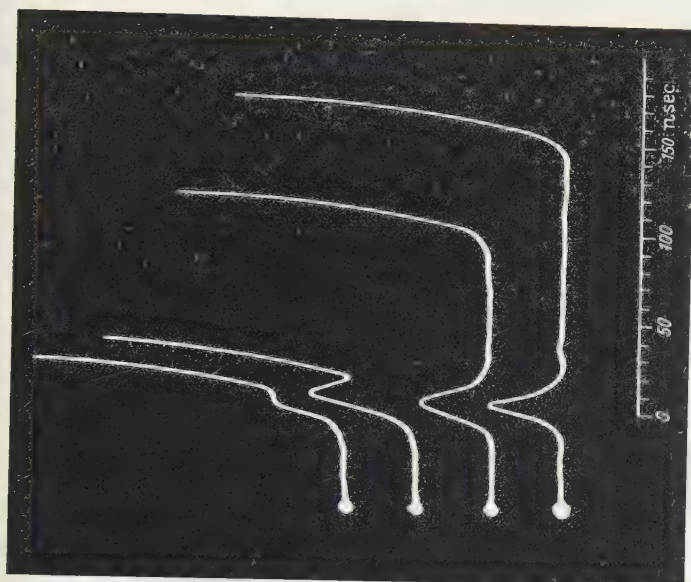


Fig. 14 b

Fig. 14. Beispiele für Spannungsszillogrammpaare des Einlawinenkanaldurchbruches bei statischer Durchbruchspannung. (*E*) nach der elektrischen und (*P*) nach der optischen Methode aufgenommen. Trägerzahl der Lawinen:  $5 \cdot 10^8$  bis  $10^9$ . (*a*) Schneller Kanal,  $T_K \ll T_-$ ; (*b*) Kanal mit  $T_K > T_-$ ;  $T_- = 90$  nsec. — Photogenrationsabstand. ( $p = 288$  Torr;  $d = 0,8$  cm;  $U = 14\,800$  V;  $RC = 10^{-8}$  sec, d. h. integrierende Schaltung) Fig. 14 b Spannungsszillogramme des Einlawinenkanaldurchbruches in Methylal bei statischer Durchbruchspannung; nach der optischen Methode aufgenommen. Die Kanalentwicklungzeit  $T_K$  variiert zwischen 10 und 160 nsec, Versuchsbedingungen wie in Fig. 14 a, jedoch  $RC = 5 \cdot 10^{-8}$  sec (differenzierende Schaltung)

### 3. Einlawinenkanalaufbau

Wird die Weiterentwicklung der einzelnen Lawinen in Methylal — das ein geringeres  $\gamma$  als Methan zeigt — verfolgt, so ergeben sich Szillogramme, von denen Fig. 14 eine typische Auswahl wiedergibt. Wir entnehmen, daß nach Ablauf der Elektronenkomponente ein rascher



Anstieg erfolgt, der unmittelbar zum Durchschlag führt (Kanal durchbruch). Im Gegensatz zum Townsend-Durchbruch in Methan, bei

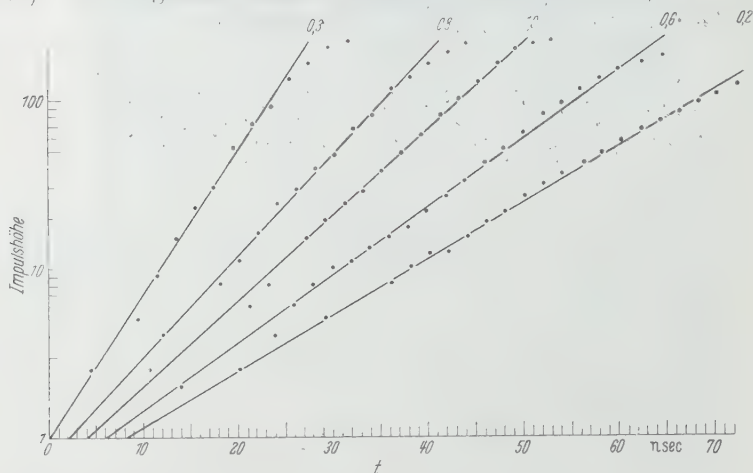


Fig. 15. Halblogarithmische Darstellung der nach der optischen Methode erhaltenen Oszillogramme von Kanalanstiegen in Methylal. Parameter: Häufigkeit des Auftretens. (Versuchsbedingungen s. Fig. 14 a)

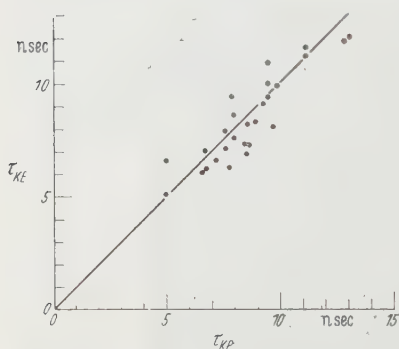


Fig. 16. Zeitkonstanten des exponentiellen Anstieges verschiedener Kanaldurchbrüche in Methylal.  $\tau_{KE}$  nach der elektrischen und  $\tau_{KP}$  nach der optischen Methode registriert. Eingezeichnete Gerade:  $\tau_{KP}/\tau_{KE} = 1$ . (Versuchsbedingungen s. Fig. 14 a)

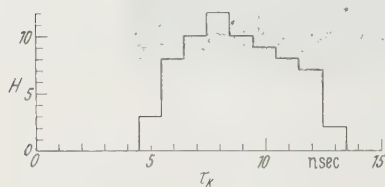


Fig. 17. Häufigkeitsverteilung der in Methylal beobachteten Kanalanstiegszeitkonstanten  $\tau_K$ . (Versuchsbedingungen s. Fig. 14 a)

dem sich der Entladungsaufbau in vielen Generationen vollzieht, erfolgt in Methylal der Durchbruch schon nach Ablauf der ersten Generation (Einlawinenkanaldurchbruch).

Durch halblogarithmische Umzeichnung der Kanalanstiege (Fig. 15) wird deutlich, daß diese erneute Elektronen- bzw. Photonenproduktion in dem gemessenen

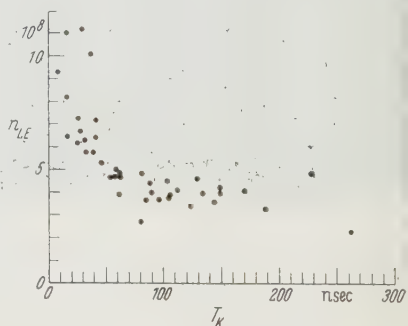


Fig. 18. Kanalentwicklungszeit  $T_K$  in Methylal in Abhängigkeit von der Trägerzahl  $n_{LE}$  der Primärlawine. (Versuchsbedingungen: s. Fig. 14 a)



nen Bereich wieder exponentiell zunimmt. Ein paarweiser Vergleich der Anstiegszeitkonstanten des exponentiellen Anstieges  $\tau_K$  zeigt bei gleichen Kanälen gute Übereinstimmung (Fig. 16). Beim Kanaldurchbruch verläuft also die Photonenproduktion — wie bei der Lawinenentwicklung — proportional zur Elektronenvermehrung. Die Schwankungen der Anstiegszeitkonstanten  $\tau_K$  verschiedener Kanäle

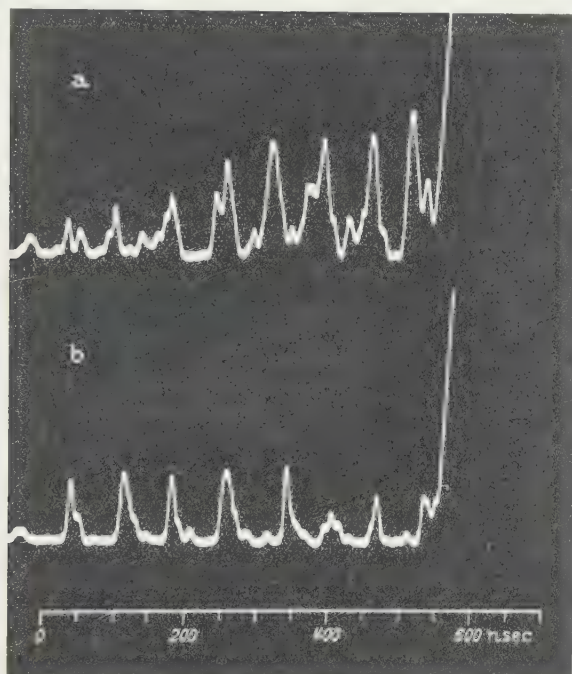


Fig. 19. Photooszillogramme von Entladungen in Methan mit geringem Methylalzusatz ( $< 1\%$ ) bei statischer Durchbruchspannung. (a) Kanalentwicklung nach anfänglichem Townsend-Aufbau; (b) Kanalentwicklung aus einer Lawinenkette. ( $p = 119$  Torr;  $d = 0,8$  cm;  $U = 5120$  Torr;  $RC = 5 \cdot 10^{-9}$  sec)

liegen zwischen 5 und 13 nsec (Fig. 17). Der Mittelwert  $\bar{\tau}_K$  liegt also unter den angegebenen Bedingungen in Methylal wesentlich höher als bei der Lawinenentwicklung. ( $\bar{\tau}_L = 5,3$  nsec.)

Aus den Oszillogrammen ersehen wir ferner, daß der zeitliche Abstand  $T_K$  dieses Kanalanstieges von dem Ende der Elektronenlawine sehr stark streut. Die Abhängigkeit der Kanalentwicklungszeit  $T_K$  von der Lawinengröße (Fig. 18) zeigt qualitative Übereinstimmung mit Messungen nach der elektrischen Methode<sup>1</sup>.

#### 4. Übergang vom Townsend- zum Kanalaufbau

Während in reinem Methan der zum Durchbruch führende Entladungsaufbau in Lawinengenerationen vor sich geht (Townsend-Aufbau),

erfolgt in Methylal aus der ersten Lawine heraus die Kanalentwicklung. Eine Übergangsform erhalten wir, wenn zum Methan eine äußerst geringe Menge Methylal ( $< 1^0_{00}$ ) hinzugefügt wird. Es zeigt sich, daß hierbei der steile Stromanstieg des Kanaldurchbruchs erst nach Ablauf einer Anzahl von Lawinengenerationen einsetzt (Fig. 19). Es ist den Oszillogrammen jedoch nicht zu entnehmen, ob sich jede der abgelaufenen Lawinen durch ihren Beitrag an positiver Raumladung an der Vorbereitung der Kanalentwicklung beteiligt (Mehrlawinenkanalaufbau) oder ob nur das Auftreten einer Lawine geeigneter Größe notwendig ist, um den Kanalaufbau einzuleiten. — Die geringe Methylalbeimischung verringert offenbar den  $\gamma$ -Wert der Methanfüllung in ähnlicher Weise, wie es bei Gasen durch Dampfzusatz erreicht wird. Im vorliegenden Fall scheint der  $\gamma$ -Wert so weit reduziert zu sein, daß er für den Townsend-Aufbau zu klein und für den Einlawinenkanalaufbau jedoch zu groß ist. Hierzu sind noch eingehende Untersuchungen notwendig.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg angefertigt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich für die Anregung zu den durchgeführten Untersuchungen und das ständige Interesse an ihrem Fortgang. Den Herren Diplom-Physikern L. FROMMHOLD, Dr. W. LEGLER, J. PFAUE und H. SCHLUMBOHM danke ich für viele wertvolle Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Hilfsgeräten.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

## Relativmessung integrierter Wirkungsquerschnitte für den Kernphotoeffekt: Reaktionen am $\text{Ca}^{40}$

Von

K.H. LINDENBERGER und J.A. SCHEER

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 8. Dezember 1959)

Metallic calcium has been irradiated by 29 MeV and 34 MeV Bremsstrahlung. Yields of the induced activities have been obtained relative to the reaction  $\text{C}^{12}(\gamma, n)\text{C}^{11}$  by measuring the annihilation quanta with a NaJ-spectrometer. The sum of the cross sections integrated to 33 MeV for the reactions  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n)\text{Ca}^{39}$ ,  $\text{Ca}^{40}(\gamma, 2n)\text{Ca}^{38}$ ,  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)\text{K}^{38\text{m}}$ , and  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)\text{K}^{38}$  was determined to be  $116 \pm 17$  MeVmb. At 29 MeV maximum energy the branching ratio  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)\text{K}^{38\text{m}}$  to  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)\text{K}^{38}$  was found to be larger than four. As a byproduct the half lives of  $\text{Ca}^{39}$ ,  $\text{K}^{38\text{m}}$  and  $\text{S}^{31}$  were observed to be  $0,873 \pm 0,008$  sec,  $0,944 \pm 0,012$  sec, and  $2,61 \pm 0,05$  sec, respectively.

### A. Einleitung

Der bis 24 MeV integrierte Wirkungsquerschnitt für die Reaktion  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n)\text{K}^{39}$  beträgt nach Messungen der Saskatoonner Betatrongruppe<sup>1,2</sup> 65 MeVmb. Falls man die im allgemeinen zutreffende Annahme macht, daß die  $(\gamma, n)$ -Reaktion den Hauptanteil an der Neutronenausbeute liefert, ist dieses Resultat mit der von BALDWIN und ELDER<sup>3</sup> bei Bestrahlung mit 50 MeV gemessenen Neutronenausbeute nur schwer verträglich. Es schien deshalb von Interesse, den bis 33 MeV integrierten Gesamtwirkungsquerschnitt der mit Neutronenemission verbundenen Kernphotoreaktionen am  $\text{Ca}^{40}$  zu bestimmen und insbesondere zu untersuchen, ob der  $(\gamma, np)$ -Prozeß einen merklichen Beitrag zur Ausbeute liefert\*.

### B. Zur Meßtechnik

Bestrahlt man natürliches Calcium mit 34 MeV Bremsstrahlung\*\*, so sind am  $\text{Ca}^{40}$  folgende auf radioaktive Tochterkerne führende Kern-

\* Die Resultate der Messungen wurde auf dem Deutschen Physikertag in Berlin am 2. Oktober 1959 bereits auszugsweise vorgetragen. [Phys. Verh. **10**, 156 (1959).]

\*\* Die Messungen wurden mit dem Heidelberger 35 MeV Betatron durchgeführt. Hersteller: Siemens-Reiniger-Werke A.G., Erlangen. Die Endenergie der Bremsstrahlung wird im folgenden mit  $E_0$  bezeichnet.

<sup>1</sup> SUMMERS-GILL, R.G., R.N.H. HASLAM u. L. KATZ: Canad. J. Phys. **31**, 70 (1953).

<sup>2</sup> GOLDEMBERG, J., u. L. KATZ: Canad. J. Phys. **32**, 49 (1953).

<sup>3</sup> BALDWIN, G.C., u. F.R. ELDER: Phys. Rev. **78**, 56 (1950).

photoreaktionen energetisch möglich:  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n)\text{K}^{39}$ ,  $\text{Ca}^{40}(\gamma, 2n)\text{Ca}^{38}$ ,  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)\text{K}^{38\text{m}}$  und  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)\text{K}^{38}$ . Die Reaktionsprodukte sind Positronenstrahler; die Bestimmung der relativen Ausbeuten der Prozesse untereinander und gegenüber der von uns benutzten Vergleichsreaktion  $\text{C}^{12}(\gamma, n)\text{C}^{11}$  ist deshalb durch Nachweis der Positronen-Vernichtungsstrahlung mit einem NaJ-Spektrometer auf einfache Weise möglich. Bis auf kleine Korrekturen, die von FUCHS<sup>4</sup> ausführlich untersucht wurden, sind die Zählraten für die 511 keV Vernichtungsline unabhängig vom speziellen Zerfallsschema unmittelbar den spezifischen Aktivitäten proportional. Wie aus dem in der Figur gezeigten Termschema zu ersehen ist, führen die ersten drei der oben genannten Reaktionen auf Aktivitäten mit Halbwertszeiten von etwa 1 sec.

Es war deshalb nötig, das NaJ-Spektrometer in unmittelbarer Nähe des Betatrons aufzubauen, so daß die bestrahlten Proben mit Hilfe eines Schwenkarmes in weniger als 0,3 sec vom Bestrahlungsort zum Zählort gebracht werden konnten. Der NaJ-Detektor (Größe des NaJ-Kristalles:  $\varnothing$  35 mm,  $h$  = 25 mm) befand sich etwa 70 cm unterhalb der Achse des  $\gamma$ -Strahles, er war allseitig von 30 cm Paraffin, 5 cm Blei und 3 cm Borsäure umgeben.

Die Signalimpulse des Photomultipliers wurden nach Verstärkung einem Differentialdiskriminator zugeführt, dessen Fenster auf die 511 keV-Vernichtungsline eingestellt war; die relative Breite des Fensters betrug  $\pm 15\%$ . Mit Hilfe eines Programmwerkes konnten die Ausgangsimpulse des Diskriminators nacheinander verschiedenen Zählern zugeführt werden, so daß es möglich war, den zeitlichen Verlauf der induzierten Aktivität zu verfolgen. Dasselbe Programmwerk steuerte auch den Schwenkmechanismus und schaltete das Betatron aus und ein. Die einzelnen Meßzyklen wiederholten sich alle 36 sec (3 sec Bestrahlung, 16 sec Zählung, 17 sec Pause). Der den  $\gamma$ -Strahl begrenzende Kollimator hatte einen vollen Öffnungswinkel von  $1^\circ 57'$ ; die Entfernung von der Probe zur Antikathode des Betatrons betrug 87 cm.

Die Calciumproben bestanden aus metallischem Calcium (Reinheit: 99,5%) und waren 19,0 mm dick. Für die Untersuchung der kurzlebigen Aktivitäten wurden die Ca-Zylinder in Plexiglasringe (Außendurchmesser 47,5 mm) gefaßt und an den Stirnflächen mit 0,03 mm starker Lupolenfolie verklebt. Sie wurden im Exsiccator aufbewahrt und hielten sich gut. Die von dem Kohlenstoff in der Folie herrührende langlebige Störaktivität war gering und wurde mit dem übrigen Untergrund abgezogen. Für die Untersuchung der Reaktion  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)\text{K}^{38}$  wurde,

<sup>4</sup> FUCHS, H.: Diplomarbeit Heidelberg 1959 (unveröffentlicht).

um diese Störung zu vermeiden, eine gleiche Ca-Probe während der jeweils 5 min dauernden Strahlung ohne weitere Hülle in einer Aluminiumdose exponiert und sonst unter Petroleum aufbewahrt. In der kurzen Bestrahlungszeit trat ebenfalls keine störende Oxydation auf.

$\text{Ca}^{40}$  ist im natürlichen Isotopengemisch mit einer Häufigkeit von 97% vorhanden. Kernphotoreaktionen an den übrigen stabilen Isotopen störten die Messung nicht, da entweder deren Häufigkeit zu gering ist oder aber das Reaktionsprodukt eine Halbwertszeit von mehr als 10 Std besitzt. Unmittelbar hinter der Calciumprobe war jeweils eine Polystyrol-Scheibe (Zusammensetzung: 91,76 Gew-% C, 8,23 Gew-% H) montiert, deren durch den Prozeß  $\text{C}^{12}(\gamma, n)$  entstandene  $\text{C}^{11}$ -Aktivität nach einer größeren Anzahl von Meßzyklen in derselben Anordnung gemessen wurde.

Um neben den Ausbeuten integrierte Wirkungsquerschnitte bestimmen zu können, wurden Bestrahlungen durchgeführt, bei denen die Bremsstrahlung des Betatrons mit  $20,5 \text{ gm/cm}^2$  Blei gefiltert wurde. Wie von BRIX, HEGEL, LINDENBERGER und QUITMANN<sup>5</sup> gezeigt wurde, gilt nämlich:

$$\frac{\int_0^{33 \text{ MeV}} \sigma_1 dE}{\int_0^{33 \text{ MeV}} \sigma_2 dE} = \frac{Y_1(34 \text{ MeV})}{Y_2(34 \text{ MeV})} \cdot \frac{0,345 - D_1}{0,345 - D_2}, \quad (1)$$

wobei  $Y_i(34 \text{ MeV})$  die mit 34 MeV Bremsstrahlung gemessenen Ausbeuten der Reaktionen 1 und 2 bedeuten, während die Schwächungen  $D_i$  jeweils die Schwächung der Ausbeuten der Reaktionen bei Vorschalten des Bleifilters angeben. Das Verfahren benutzt die Tatsache, daß sich aus dem gefilterten und dem ungefilterten Bremsspektrum ein Differenzspektrum erzeugen läßt, für das im interessierenden Energiebereich die Zahl der  $\gamma$ -Quanten je Energieintervall ungefähr konstant ist.

### C. Messungen

#### 1. Erprobung der Apparatur mittels der Reaktion $\text{S}^{32}(\gamma, n)$ . Halbwertszeit von $\text{S}^{31}$

Zur Erprobung der Apparatur wurde bei  $E_0 = 34 \text{ MeV}$  die Ausbeute des Prozesses  $\text{S}^{32}(\gamma, n)$  relativ zu den Prozessen  $\text{C}^{12}(\gamma, n)$  und  $\text{Cu}^{63}(\gamma, n)$  erneut bestimmt. Es ergab sich\*:

$$Y(\text{S}^{31})/Y(\text{C}^{11}) = 1,67 \pm 0,04 \quad Y(\text{S}^{31})/Y(\text{Cu}^{62}) = 0,099 \pm 0,0035.$$

\* Der Einfachheit halber werden die Ausbeuten  $Y_i$  jeweils mit dem Reaktionsprodukt indiziert;  $Y(\text{C}^{11})$  bedeutet also Ausbeute der Reaktion  $\text{C}^{12}(\gamma, n)\text{C}^{11}$ .

<sup>5</sup> BRIX, P., U. HEGEL, K. H. LINDENBERGER u. D. QUITMANN: Z. Physik **150**, 161 (1958).



Für die untersuchte Reaktion haben MONTALBETTI, KATZ und GOLDEMBERG<sup>6</sup> sowie FARINELLI u. Mitarb.<sup>7</sup> Wirkungsquerschnittkurven publiziert, während der Wirkungsquerschnitt von  $C^{12}(\gamma, n)$  durch BARBER, GEORGE und REAGAN<sup>8</sup>, der von  $Cu^{63}(\gamma, n)$  durch BERMAN und BROWN<sup>9</sup> genau gemessen worden ist. Unter Benutzung dieser Wirkungsquerschnitte und eines 34 MeV-Schiffspektrums wurden die Ausbeutenverhältnisse berechnet und folgende Werte gefunden:

a) Gerechnet mit den Werten von MONTALBETTI et al.:

$$Y(S^{31})/Y(C^{11}) = 1,68 \pm 0,25 \quad Y(S^{31})/Y(Cu^{62}) = 0,098 \pm 0,015.$$

b) Gerechnet mit den Werten von FARINELLI et al.:

$$Y(S^{31})/Y(C^{11}) = 1,9 \pm 0,25 \quad Y(S^{31})/Y(Cu^{62}) = 0,11 \pm 0,015.$$

Die Übereinstimmung unserer direkt gemessenen Werte mit den berechneten ist befriedigend.

Die Halbwertszeit des  $S^{31}$ , für die die Angaben in der Literatur (siehe z.B. die Tabellen von STROMINGER, HOLLANDER und SEABORG<sup>10</sup>) zwischen 2,4 und 3,2 sec schwanken, ergab sich zu  $(2,61 \pm 0,05)$  sec; angegeben ist der dreifache statistische Fehler.

## 2. Die Halbwertszeiten von $Ca^{39}$ und $K^{38m}$

Bestrahlt man  $Ca^{40}$  bzw.  $K^{39}$  mit 21 MeV Bremsstrahlung, so ist energetisch nur die  $(\gamma, n)$ -Reaktion möglich; dadurch erhält man die Folgeaktivität  $Ca^{39}$  bzw.  $K^{38m}$  frei von der Beimischung anderer kurzlebiger Aktivitäten. Auf diese Weise konnten die Halbwertszeiten dieser beiden Nuklide gemessen werden, es ergab sich in Übereinstimmung mit neueren Literaturwerten<sup>11</sup>:

$$T_{1/2}(Ca^{39}) = (0,873 \pm 0,008) \text{ sec}$$

$$T_{1/2}(K^{38m}) = (0,944 \pm 0,012) \text{ sec}.$$

Der angegebene Fehler ist im wesentlichen der dreifache statistische Fehler.

<sup>6</sup> MONTALBETTI, R., L. KATZ u. I. GOLDEMBERG: Phys. Rev. **91**, 659 (1953).

<sup>7</sup> FARINELLI, U., F. FERRERO, S. FERRONI, R. MALVANO and E. SILVA: Nuovo Cim. **12**, 89 (1959).

<sup>8</sup> BARBER, W.C., W.D. GEORGE u. D.R. REAGAN: Phys. Rev. **98**, 73 (1955).

<sup>9</sup> BERMAN, A.I., u. K.L. BROWN: Phys. Rev. **96**, 83 (1954).

<sup>10</sup> STROMINGER, D., J.M. HOLLANDER u. G.T. SEABORG: Rev. Mod. Phys. **30**, 585 (1958).

<sup>11</sup> Siehe z.B. KLINE, R.M., u. J.D. ZAFFARANO: Phys. Rev. **96**, 1620 (1954):  $T_{1/2}(Ca^{39}) = 0,90 \pm 0,01$  sec;  $T_{1/2}(K^{38m}) = 0,935 \pm 0,025$  sec. Vgl. auch <sup>10</sup>, dort weitere Zitate.

### 3. Bestrahlung von Calcium mit 34 MeV Bremsstrahlung

Nach Bestrahlung von Calcium mit 34 MeV Bremsstrahlung zeigte die Intensität der Vernichtungsstrahlung eine kurzlebige Komponente mit etwa 1 sec Halbwertszeit und eine langlebige Komponente,

Tabelle. *Ergebnisse der Messungen*

Reaktionen . . . . .	$(\gamma, n) \text{Ca}^{39} + (\gamma, np) \text{K}^{38\text{m}} + \eta (\gamma, 2n) \text{Ca}^{38}$		$(\gamma, np) \text{K}^{38} + (1 - \eta) (\gamma, 2n) \text{Ca}^{38}$	
$E_0$ . . . . .	34 MeV	29 MeV	34 MeV	29 MeV
Gemessene Halbwertszeit	$(0,917 \pm 0,007) \text{ sec}$		$(0,892 \pm 0,010) \text{ sec}$	
Y/Y ( $\text{C}^{11}$ ) ohne Absorber .	$2,31 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,1$	$0,131 \pm 0,06$	$0,077 \pm 0,011$
Y/Y ( $\text{C}^{11}$ ) mit Absorber .	$2,38 \pm 0,08$		$0,115 \pm 0,06$	
D . . . . .	$0,260 \pm 0,10$		$0,226 \pm 0,16$	
$\int_0^{33 \text{ MeV}} \sigma dE / \int_0^{33 \text{ MeV}} \sigma(\text{C}^{11}) dE$	$2,10 \pm 0,27$		$0,18 \pm 0,04$	
$\int_0^{33 \text{ MeV}} \sigma dE$	$(107 \pm 16) \text{ MeVmb}$		$(9 \pm 2) \text{ MeVmb}$	

Alle angegebenen Fehler sind im wesentlichen die dreifachen statistischen Fehler. Zeile 1: Zusammengefaßt sind einerseits die Reaktionen, die auf Folgeaktivitäten mit Halbwertszeiten von etwa 1 sec führen (kurzlebige Komponente), andererseits diejenigen bei denen  $\text{K}^{38}$  (Halbwertszeit 7,7 min) entsteht. Siehe hierzu Fig. 1, wo auch die Größe  $\eta$  in der Bildunterschrift erläutert ist. Zeile 2:  $E_0$  bezeichnet die Maximalenergie des Bremsspektrums. Zeile 3: Weitere Erläuterung im Text. Zeile 4 und Zeile 5: Anggeben sind die Ausbeuteverhältnisse relativ zur Reaktion  $\text{C}^{12}(\gamma, n)$  ohne bzw. mit Zwischenschalten des  $20,5 \text{ g/cm}^2$  dicken Bleiabsorbers. Zeile 6: Die durch den Bleiabsorber bewirkte Schwächung  $D$  der Ausbeute wurde unter Benützung der von SALANDER<sup>12</sup> gemessenen Schwächung für  $\text{C}^{12}(\gamma, n)$  ( $D_C = 0,2569 \pm 0,0015$ ) aus den Werten von Zeile 4 und 5 berechnet. Zeile 7: Die Verhältnisse der integrierten Wirkungsquerschnitte folgen aus den Zahlen in Zeile 4 und 6 durch Anwendung von Formel (1). Zeile 8: Die integrierten Wirkungsquerschnitte ergeben sich aus den in Zeile 7 angegebenen Verhältnissen, wenn man den Messungen von BARBER, GEORGE und REAGAN<sup>8</sup> entnimmt, daß der bis 33 MeV integrierte Wirkungsquerschnitt für  $\text{C}^{12}(\gamma, n)$   $51 \pm 3 \text{ MeVmb}$  beträgt.

die mit einer Halbwertszeit von 7,7 min abfiel. Die gemessenen Halbwertszeiten und die übrigen Meßergebnisse sind in der Tabelle enthalten. Bei der kurzlebigen Komponente konnte ein Abweichen von einem exponentiellen Abfall im Rahmen unserer Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden. Wie man aus dem in Fig. 1 abgebildeten Termschema ersieht, entsteht die gemessene Halbwertszeit durch Überlagerung von drei Aktivitäten: 1. Von dem durch  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n)$  entstandenen  $\text{Ca}^{39}$ , 2. von dem durch  $\text{Ca}^{40}(\gamma, np)$  erzeugten  $\text{K}^{38\text{m}}$  und 3. von dem durch  $\text{Ca}^{40}(\gamma, 2n)$

<sup>12</sup> SALANDER, C.: Diplomarbeit Heidelberg 1957 (unveröffentlicht).



kleiner als der von FERRERO u. Mitarb.<sup>14</sup> durch Untersuchung der Neutronenausbeute und der langlebigen Aktivität gefundene, deren Messungen man für die oben angegebene Integralsumme den Wert  $150 \pm 5$  MeVmb entnimmt. Unser Ergebnis für den Wirkungsquerschnitt von  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n p) \text{K}^{38} + (1 - \eta) \text{Ca}^{40}(\gamma, 2n)$  stimmt mit dem dieser Autoren überein, ist jedoch fast doppelt so groß wie der von HOFMANN und STOLL<sup>15</sup> angegebene Wert.

Da zur gleichen Zeit im Institut das Ausbeuteverhältnis der Reaktionen  $\text{Cu}^{63}(\gamma, n) \text{Cu}^{62}$  und  $\text{C}^{12}(\gamma, n) \text{C}^{11}$  zu  $17,9 \pm 0,6$  bestimmt wurde<sup>4</sup>, sind die hier gemessenen Ausbeuten auch an die Reaktion am Kupfer anzuschließen; unter Verwendung der Messungen von BERMAN und BROWN<sup>9</sup> erhält man dann im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselben Werte für die integrierten Wirkungsquerschnitte.

#### 4. Bestrahlung von Calcium mit 29 MeV Bremsstrahlung

Eine Trennung der kurzlebigen Aktivitäten war bei Bestrahlung mit dem 34 MeV-Bremsspektrum wegen der ähnlichen Halbwertszeiten nicht möglich\*. Am meisten störte bei der Analyse die vom  $(\gamma, 2n)$ -Prozeß herrührende Aktivität, da das Reaktionsprodukt  $\text{Ca}^{38}$  mit unbekanntem Verzweungsverhältnis sowohl über den Grundzustand als auch den isomeren Zustand des  $\text{K}^{38}$  zerfällt. Über die Schwellenenergie dieses Prozesses ist experimentell nichts bekannt; jedoch läßt sich diese mit Hilfe der Weizsäcker'schen Massenformel<sup>16</sup> aus den Bindungsenergien der Nuklide  $\text{K}^{38}$ ,  $\text{A}^{38}$ ,  $\text{Cl}^{38}$  und  $\text{S}^{38}$  zu 29 MeV berechnen. Da nach der Abschätzung  $Y(\text{Ca}^{38})/Y(\text{Ca}^{39}) \leq 0,03$  die Ausbeute der  $(\gamma, 2n)$ -Reaktion auch für  $E_0 = 34$  MeV noch klein verglichen mit der Ausbeute des  $(\gamma, n)$ -Prozesses ist, kann angenommen werden, daß die Reaktion bei  $E_0 = 29$  MeV nur einen vernachlässigbaren Anteil an der gemessenen Ausbeute liefert.

Die Ergebnisse für  $E_0 = 29$  MeV sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Das Verhältnis  $Y(\text{Ca}^{39} + \text{K}^{38m} + \text{K}^{38})/Y(\text{K}^{38})$  bei  $E_0 = 29$  MeV ergibt sich aus den in der Tabelle aufgeführten Werten zu  $34 \pm 1,5$ . Dieses Resultat kann mit dem von FERRERO u. Mitarb.<sup>14</sup> bestimmten Verhältnis der Gesamtneutronenausbeute zur Ausbeute an  $\text{K}^{38}$  verglichen werden: Die Autoren erhalten  $35 \pm 1$ , was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis ist.

\* Eine Abschätzung ergab:  $Y(\text{Ca}^{38})/Y(\text{Ca}^{39}) \leq 0,03$ .

<sup>14</sup> FERRERO, F., S. FERRONI, R. MALVANO, S. MENARDI u. E. SILVA: Persönliche Mitteilung. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden uns erst nach Abschluß unserer eigenen Messungen bekannt.

<sup>15</sup> HOFMANN, A., u. P. STOLL: *Heiv. phys. Acta* **31**, 591 (1958).

<sup>16</sup> BLATT, J.M., u. V.F. WEISSKOPF: *Theoretical Nuclear Physics*, p. 225.

Die gemessene Halbwertszeit der kurzlebigen Komponenten, die wieder zwischen denen von  $\text{Ca}^{39}$  und  $\text{K}^{38\text{m}}$  liegt, läßt sich nur durch einen Beitrag des  $\text{K}^{38\text{m}}$  erklären; damit kann der Prozeß  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n p) \text{K}^{38\text{m}}$  als nachgewiesen gelten. Aus der gemessenen Halbwertszeit läßt sich unter Benutzung der im Abschnitt C 2 angegebenen Halbwertszeiten von  $\text{K}^{38\text{m}}$  und  $\text{Ca}^{39}$  das Ausbeuteverhältnis  $Y(\text{K}^{38\text{m}})/Y(\text{Ca}^{39})$  zu etwa 0,35 berechnen. Hieraus folgt, zusammen mit den Angaben der Tabelle, daß die  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n p)$ -Reaktion bevorzugt zum isomeren Zustand des  $\text{K}^{38}$  und nicht zum Grundzustand führt. Eine genaue Angabe des Verzweungsverhältnisses  $Y(\text{K}^{38\text{m}})/Y(\text{K}^{38})$  ist wegen der ähnlichen Halbwertszeiten von  $\text{Ca}^{39}$  und  $\text{K}^{38\text{m}}$  leider nicht möglich; jedoch ist  $Y(\text{K}^{38\text{m}})/Y(\text{K}^{38})$  nach unseren Messungen mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 90% größer als 4 und liegt mit 98% Wahrscheinlichkeit oberhalb 1. Die gleich wahrscheinlichen oberen Schranken sind 12 bzw. 15. Es ist interessant, dieses Ergebnis mit dem entsprechenden Wert zu vergleichen, der sich bei Erzeugung von  $\text{K}^{38}$  und  $\text{K}^{38\text{m}}$  durch den Prozeß  $\text{K}^{39}(\gamma, n)$  ergibt: Nach Messungen von STÄHELIN<sup>17</sup> und von FERRERO u. Mitarb.<sup>13</sup> erhält man in diesem Fall für  $Y(\text{K}^{38\text{m}})/Y(\text{K}^{38})$  etwa 1. Damit liegt eine bemerkenswerte Abhängigkeit des Verzweungsverhältnisses vom Erzeugungsprozeß vor.

### Zusammenfassung

1. Da der bis 34 MeV integrierte Wirkungsquerschnitt für die mit Neutronenemission verbundenen Reaktionen fast doppelt so groß ist, wie das von SUMMERS-GILL, HASLAM und KATZ<sup>1</sup> angegebene Integral bis 25 MeV, ist die in der Einleitung erwähnte Diskrepanz mit der von BALDWIN u. Mitarb.<sup>4</sup> bei  $E_0 = 50$  MeV gemessenen Neutronenausbeute zwar noch nicht völlig beseitigt, jedoch nicht mehr so schwerwiegend wie bisher.

2. In Übereinstimmung mit den Messungen anderer Autoren<sup>12, 13</sup> finden auch wir einen im Vergleich zu benachbarten Nukliden (für  $A^{40}$  siehe z.B. die Messungen von BRIX u. Mitarb.<sup>18</sup>) kleinen integrierten Wirkungsquerschnitt für die Reaktion  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n p) \text{K}^{38}$ .

3. Da andererseits nach unseren Messungen das Verzweungsverhältnis  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n p) \text{K}^{38\text{m}}$  zu  $\text{Ca}^{40}(\gamma, n p) \text{K}^{38}$  wesentlich größer als 1 ist, ist die Summe der integrierten Wirkungsquerschnitte der beiden  $(\gamma, n p)$ -Reaktionen vergleichbar denen bei benachbarten Kernen. Das bedeutet aber, daß die bis 34 MeV integrierten Wirkungsquerschnitte für die  $(\gamma, n)$ - und die  $(\gamma, n p)$ -Reaktion am  $\text{Ca}^{40}$  etwa gleich groß sind. Dies ist im groben Widerspruch zur Systematik, erklärt sich jedoch leicht aus der

<sup>17</sup> STÄHELIN, P.: Phys. Rev. **92**, 1076 (1953).

<sup>18</sup> BRIX, P., G. DOSCH u. K. H. LINDENBERGER: Erscheint in Kürze in Z. Physik.



besonderen Situation beim  $\text{Ca}^{40}$ : Da dieses Nuklid sehr neutronenarm ist, liegt die Schwelle des  $(\gamma, p)$ -Prozesses 7,7 MeV unter der des  $(\gamma, n)$ -Prozesses<sup>19</sup>, wodurch der  $(\gamma, p)$ -Prozeß gegenüber dem  $(\gamma, n)$ -Prozeß sehr begünstigt wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die das Betatron und einen Teil der benutzten Apparaturen als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat; auch das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft hat durch Bereitstellung von Mitteln die Arbeit unterstützt. Eingehende Diskussionen mit Herrn Professor P. BRIX waren für uns von großem Nutzen. Unser besonderer Dank gilt dem Betreuer des Betatrons, Herrn D. RENNER und Herrn G. STEYER für die Durchführung der Bestrahlungen, sowie Fräulein G. MARTIN für ihre Mithilfe bei den Messungen.

---

<sup>19</sup> JOHANSEN, S.A.E.: Phys. Rev. **97**, 1186 (1955).

Aus dem Zentralinstitut für Kernphysik, Werkstoffe und Festkörper,  
Rossendorf bei Dresden

## Über die Deformierbarkeit benachbarter Ionen

Zu einer Bemerkung in der Arbeit von R. HOSEMANN:  
Ein röntgenographischer Beweis für die „Punktstruktur“ der Elektronen  
[Bd. 154, S. 389 (1959)]

Von

M. BALARIN\*

(Eingegangen am 2. Oktober 1959)

Die Ionen in einem Ionenkristallgitter besitzen zwar wesentliche Eigenschaften, die die entsprechenden Ionen im freien Zustand ebenfalls charakterisieren, es gibt aber auch spezifische Unterschiede. Von PETRASHEN, IWANOWA und WOLF<sup>1</sup> wurde ausgehend von der Hartree-Fock-Methode die näherungsweise Berechnung der Eigenfunktionen solcher Vielelektronensysteme angegeben, die inzwischen als sog. Zentralionenmodell bereits mehrfach angewendet wurde. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, einige physikalische Eigenschaften von Ionenkristallen genauer zu berechnen. Als wichtigstes Resultat wurde gefunden, daß bereits durch den Einfluß punktförmig verteilter Ionenladungen die Anionen zusammengedrängt werden und die Kationen sich ausdehnen. Eine experimentelle Bestätigung hat dieses Resultat dann durch die Arbeit von SCHOKNECHT<sup>2</sup> gefunden, was noch von KRISTOFFEL<sup>3a</sup> in einer Anmerkung bei der Korrektur mitgeteilt wurde. KRISTOFFEL gab gleichfalls einen neuen Weg zur Bestimmung des Kristallionenradius an. Eine weitergehende Näherung berücksichtigt die wirkliche Ladungsverteilung besser und führt unter anderem zu einem genäherten analytischen Ausdruck für das Abstoßungspotential (PETRASHEN, GUTMAN und BALARIN)<sup>4</sup>.

Eine genauere numerische Auswertung des Potentials punktförmig angenommener Gitterionenladungen wurde von ABARENKOV<sup>5a</sup> ver-

\* Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Werkstoffe und Festkörper, Rossendorf bei Dresden, Bad Weißer Hirsch, Postfach 19.

<sup>1</sup> PETRASHEN, M. I., A. V. IWANOWA u. H. WOLF: Nachr. Leningr. Univ. No. 10, 29 (1956).

<sup>2</sup> SCHOKNECHT, G.: Z. Naturforsch. 12a, 983 (1957).

<sup>3</sup> KRISTOFFEL, N. N.: Arb. Inst. Phys. Astr. ESSR (Труды ИФА АН ЭССР) (a) 7, 112 (1958); (b) 7, 85 (1958); (c) 10 (1959).

<sup>4</sup> PETRASHEN, M. I., T. L. GUTMAN u. M. BALARIN: Nachr. Leningr. Univ. No. 22, 28 (1958).

<sup>5</sup> ABARENKOV, I. V.: Nachr. Leningr. Univ. (Вестник ЛГУ) (a) No. 16, 5 (1958); (b) No. 22, 14 (1958).

öffentlich und in einer weiteren Arbeit<sup>5b</sup> auf F-Zentren in Alkalihalogeniden angewandt. Ein anderes Anwendungsgebiet für das Zentralionenmodell sind die aktivierten Kristallphosphore (POTECHINA<sup>6</sup>, KRISTOFFEL<sup>3b,c</sup>). Die Bemerkung von HOSEMANN<sup>7</sup>, daß die Beeinflussung der Ionen eines Gitters in den wellenmechanischen Berechnungen noch nicht erfaßt sei, beruht daher wahrscheinlich auf der Unkenntnis der vorgenannten Arbeiten.

Unpassend erscheint die leider auch von anderen Autoren in ähnlichem Zusammenhang benutzte Verwendung des Begriffes Polarisation\* zur Bezeichnung der Ursache der beobachteten Ladungsumverteilung, des tightening-loosening Effektes. Bei reinen, störstellenfreien Ionenkristallen fällt für jedes Ion das Zentrum der positiven und der negativen Ladung zusammen, s- und p-Elektronenschalen bewahren in erster Näherung ihre sphärische Symmetrie, Periodizität und Symmetrie der Kristalle sind ungestört. Man hat also mit einer Deformation der Elektronenhüllen einzelner Ionen infolge der Einwirkung des Kristallfeldes in der allgemeinen Form zu rechnen, die auch ursprünglich von FAJANS und JOOS<sup>8</sup>, gemeint wurde, und zwar einer nur radialen Verlagerung der in bezug auf den positiven Atomkern sphärisch-symmetrischen Dichteverteilung. FAJANS und JOOS gingen davon aus, daß jeder Vorgang, bei dem eine Änderung der optischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe feststellbar ist, von einer Veränderung in den beteiligten Elektronensystemen begleitet sein muß. Inhaltlich brachten sie die Größe der Deformation aber immer mit der Bindungsfestigkeit der Elektronen mit dem Kern in Beziehung, nie aber mit der Polarisierbarkeit. Der Ausdruck Polarisation wurde von ihnen vermieden. Als ein Maß für die Deformierbarkeit könnte man das Verhältnis der Störenergie zum Eigenwert des betrachteten Elektrons des freien Ions verwenden. Dann läßt sich sofort auch das theoretisch bestätigen, was FAJANS und JOOS aus optischen Messungen ebenfalls gefunden haben, nämlich daß Anionen stärker deformierbar sind als Kationen, und daß die Deformierbarkeit mit steigender Massenzahl zunimmt. Die Polarisation ist schon eine spezielle Art der Deformation, die erst bei einer Störung mit herabgesetzter Symmetrie auftreten kann.

Bei Störstellen in Ionenkristallen, wo die Periodizität aufgehoben wird, die Gleichgewichtslagen der den gestörten Zentren benachbarten Ionen verschoben sind und deren Symmetrie herabgesetzt ist, könnte tatsächlich mit einem Polarisationseinfluß gerechnet werden. Jedoch

\* Vgl. WESTPHAL, W.: Wörterbuch der Physik, 1952. — Polarisation; dielektrische, Elektronenpolarisation.

<sup>6</sup> POTECHINA, N.D.: Opt. Spektroskopija **2**, 388 (1957).

<sup>7</sup> HOSEMANN, R.: Z. Physik **154**, 389 (1959), s. S. 391.

<sup>8</sup> FAJANS, K., u. G. JOOS: Z. Physik **23**, 1 (1924).

hat es sich bei aktivierten Kristallphosphoren (BALARIN<sup>9</sup>) gezeigt, daß einige Gesetzmäßigkeiten der Abhängigkeit der optischen Spektren der Aktivatorsysteme vom Grundkristall auch aus der Theorie folgen ohne die Polarisierung bemühen zu müssen. Weiterhin ist verständlich, daß die Gleichgewichtslagen der ein betrachtetes Anion umgebenden Gitterionen von dessen Anregungszustand abhängen. Diese Tatsache sollte auch für lokalisierte Zentren allgemeine Bedeutung besitzen. Hieraus ergab sich der auch experimentell bekannte Fakt, daß die Emissionsbanden der Aktivatorsysteme im Vergleich zu den entsprechenden Absorptionsbanden stets im langwelligeren Gebiet liegen.

Natürlich ist eine solche in bezug auf das Aktivatorzentrum gerichtete Verschiebung der Gleichgewichtslagen wegen der Deformierbarkeit der Elektronenhüllen zusätzlich aber mit einer, wenn auch vorerst unbedeutenden, Polarisierung verbunden. Da die genannten Gesetzmäßigkeiten qualitativ zufriedenstellend erhalten wurden, müßte man annehmen können, daß der Einfluß dieser Polarisierung von kleinerer Größenordnung ist.

Da bereits die Berechnung freier Ionen recht langwierig ist, ist es stets sehr vorteilhaft, wenn es gelingt, solche Größen herauszugreifen, die für ein zu berechnendes Ion direkt die Eigenschaftsunterschiede zwischen dem freien Zustand und der Bindung im Gitter geben, so wie das z. B. in der letztgenannten Arbeit mit der sog. Verschiebungsgröße in einer genäherten Form gemacht wurde.

Herr Professor Dr. HOSEMANN hat mich freundlicherweise auf eine ältere Arbeit [HOSEMANN, BAGCHI, *Nature*, Lond. **171**, 785 (1953)] aufmerksam gemacht, die zu seinem Bedauern in Deutschland heute noch völlig unbekannt sei und in der bereits alles Wesentliche über die Art der kugelsymmetrischen Verteilung in Kochsalz angegeben wurde, allerdings noch ohne eine Deformation gegenüber den freien Ionen festzustellen.

<sup>9</sup> BALARIN, M.: Arbeitstagung „Physik und Chemie der Kristallphosphore, Greifswald“, 1959.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln

## Die magnetische Suszeptibilität von eisen- und zinkdotiertem Germanium\*

Von  
D. GEIST

Mit 3 Figuren im Text  
(Eingegangen am 21. Juli 1959)

Germanium single crystals grown from an iron doped melt posses a diamagnetic susceptibility shifted in paramagnetic direction, which is independent of the field. This shift is caused by ferromagnetic precipitates. The distribution coefficient follows to  $10^{-4}$ . Analogous experiments with nickel give no change in susceptibility. — Zinc has acceptor states with two ionization levels and should cause a special dependence of susceptibility from temperature. But its solubility proved so small that only the contribution from free holes was measurable.

### A. Einleitung

Frühere Arbeiten<sup>1,2</sup> behandelten den Beitrag der freibeweglichen Elektronen und Defektelektroden zur magnetischen Suszeptibilität von Halbleitern (Si, Ge und *n*-InAs). Die Dotierelemente waren so gewählt, daß nur die Ladungsträger, nicht aber die vorhandenen Fremdatome die Suszeptibilität beeinflussten. Im vorliegenden Teil sollen Messungen an eisen- und zinkhaltigem Germanium besprochen werden, bei denen Fremdatome selbst wirksam werden können. Orientierende Messungen an Germanium mit Nickel und Indiumarsenid mit Eisen werden gestreift.

Die Abschnitte B und C behandeln die Suszeptibilität von Störatomen und ferromagnetischen Ausscheidungen und ermöglichen die Diskussion der Messungen (Abschnitte D und E). Die Beschreibung der benützten magnetischen Waage folgt in einer späteren Publikation.

### B. Die Suszeptibilität atomarer Störstellen

Die verschiedenen Anteile der magnetischen Suszeptibilität sind in Abschnitt B. aus<sup>1</sup> zusammengestellt. Der Beitrag von Störstellen in Halbleitern wurde von BUSCH und MOOSER<sup>3</sup> behandelt: einfach ionisierbare Donatoren oder Akzeptoren liefern im neutralen Zustand einen

\* Habilitationsschrift (Teilauszug) Universität zu Köln 1958/59.

<sup>1</sup> GEIST, D.: Z. Physik **157**, 335 (1959).

<sup>2</sup> GEIST, D.: Z. Physik **157**, 490 (1960).

<sup>3</sup> BUSCH, G., u. E. MOOSER: Helv. phys. Acta **26**, 611 (1953). — MOSER, E.: Phys. Rev. **100**, 1589 (1955).



Paramagnetismus, der vom Spin des „Extralelektrons“ herrührt (magnetische Bahnmomente werden im Kristall durch die elektrischen Felder im allgemeinen zerstört). Für mehrfach ionisierbare Störstellen muß man die entsprechende Besetzungsstatistik berücksichtigen. Für doppelt ionisierbare Störstellen findet man die Volumsuszeptibilität<sup>4</sup>

$$\chi = \frac{(1/H) \mu_B N_d \sinh(\mu_B H/kT)}{E + \cosh(\mu_B H/kT)} \quad (1)$$

mit

$$E = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E'' - \zeta}{kT}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\zeta - E'}{kT}\right). \quad (2)$$

( $H$  Magnetfeld,  $N_d$  Störstellendichte,  $E'$  Umladungsenergie der Störstelle für den Übergang „neutral“ → einfach ionisiert“,  $E''$  für den Übergang „einfach ionisiert“ → doppelt ionisiert“). Bei nicht zu tiefen Temperaturen und nicht zu hohen Feldern gilt ( $T \gtrsim 10^\circ \text{K}$ ,  $H \lesssim 50000 \text{ Oe}$ )

$$\chi = \mu_B^2 N_d / kT (1 + E). \quad (3)$$

Will man die Formel auf einfach ionisierbare Störstellen anwenden, so setzt man  $E' = \infty$  und der zweite Summand in  $E$  (2) fällt weg. Solche Störstellen sind in Germanium, Silizium und Indiumarsenid bei Temperaturen über  $100^\circ \text{K}$  praktisch völlig ionisiert ( $E \gg 1$ ), so daß sie keinen Beitrag mehr liefern. Mehrfach ionisierbare Störstellen sind auch noch bei Temperaturen über  $100^\circ \text{K}$  nicht völlig ionisiert, z.B. Zink in Germanium.

Mit den an Störstellen gebundenen Elektronen ist außerdem ein Diamagnetismus verknüpft gemäß<sup>3</sup>

$$\chi = -e^2 r^2 (2N_d - n) / 6m^* c^2. \quad (4)$$

$r$  ist der Bahnradius des gebundenen Störstellenelektrons. Dieser Anteil verschwindet natürlich bei völliger Ionisation der Störstelle. — Weitere Angaben zur Besetzungsstatistik finden sich in der Literatur<sup>5</sup>.

### C. Die Suszeptibilität ferromagnetischer Ausscheidungen

Ferromagnetische Einschlüsse in einem Kristall bedingen eine scheinbare paramagnetische Suszeptibilität. Werden die Einschlüsse vom äußeren Magnetfeld  $H$  gesättigt, so resultiert die feldabhängige scheinbare Suszeptibilität

$$\chi(H) = \chi + c_v \sigma_v / H. \quad (5)$$

( $c_v$  Konzentration der Verunreinigung in  $\text{g/cm}^3$ ,  $\sigma_v$  Sättigungsmoment der Verunreinigung pro g). Durch Extrapolation auf  $1/H = 0$  kann man die Suszeptibilität  $\chi$  des Stoffes selbst bestimmen. Ein Beispiel zeigt in Fig. 3 Punktreihe  $d$ , die den Verlauf von  $\chi = \rho \chi(H)$  für das künstlich

<sup>4</sup> GEIST, D.: Z. Naturforsch. **12a**, 873 (1957).

<sup>5</sup> CRAWFORD jr., J. H., u. D. K. STEVENS: Phys. Rev. **94**, 1415 (1954). — LANDSBERG, P. T.: Proc. Phys. Soc. Lond. **71**, 69 (1958).

oberflächlich ferromagnetisch verunreinigte Präparat Nr. 3 zeigt. Wie in Abschnitt D mitgeteilt wird, ist jedoch Nr. 3 von Hause aus mit Eisen dotiert, zeigt aber *keine* Feldabhängigkeit (Linie c). Dieses Verhalten läßt sich verstehen, wenn die Ausscheidungen aus Partikeln hochpermeablen Materials ( $\mu \rightarrow \infty$ ) bestehen. Infolge der Entmagnetisierung besitzen die Partikeln nur eine Magnetisierung

$$J = H/N. \quad (6)$$

Der Einfachheit halber seien die Einschlüsse kugelförmig angenommen mit einem Entmagnetisierungsfaktor  $N = 4\pi/3$ . Das gesamte magnetische Moment des Präparats wird

$$m = \kappa V H + 3 V_v H / 4\pi. \quad (7)$$

( $V$  Volumen des reinen Stoffs,  $V_v$  Volumen der ferromagnetischen Verunreinigung.) Daraus folgt der Eisengehalt  $c_{\text{Fe}}$  in Atomteilen zu

$$c_{\text{Fe}} = n_v/n_a = (A_a/A_v) (4\pi/3) (\kappa_v - \kappa_a). \quad (8)$$

$\kappa_a$  ist die Volumsuszeptibilität des reinen Präparats,  $\kappa_v$  die des ferromagnetisch verunreinigten ( $n_v$  Zahl der Verunreinigungsatome,  $n_a$  Zahl der Atome der reinen Substanz,  $A_a$  deren Atomgewicht,  $A_v$  Atomgewicht der Verunreinigung).

Eine andere Überlegung<sup>6</sup> geht davon aus, daß jedes Ferromagneticum aus Bereichen besteht, die spontan bis zur Sättigung magnetisiert sind. Kleine Partikeln bestehen unter Umständen aus einem einzigen Bereich. Solche Eindomänenbereiche besitzen ein magnetisches Moment  $m = J_u V_b$  ( $J_u$  Sättigungsmagnetisierung,  $V_b$  Volum). Eine Gesamtheit von  $n$  Bereichen kann man als paramagnetisches Gas behandeln. Der Zusammenhang zwischen Feldstärke  $H$  und magnetischem Moment  $\bar{m}$  ergibt eine Langevin-Funktion (bzw. Brillouin-Funktion, wenn nur diskrete Einstellungen von  $m$  im Felde  $H$  zugelassen werden)

$$\left. \begin{aligned} \bar{m} &= n m \{ \coth(mH/kT) - (kT/mH) \} \\ &= n m^2 H / 3 k T + f(H^2, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Kennt man den ferromagnetischen Verunreinigungsgehalt und befindet man sich im linearen Anfangsteil der Funktion, so ist das gesamte magnetische Moment des Präparats

$$\bar{m} = \kappa_s V H = \kappa V H + J_u^2 V_v H / 3 k T \quad (10)$$

und das Volumen eines Bereiches ergibt sich zu

$$V_b = 3 k T V (\kappa_s - \kappa) / J_u^2 V_v. \quad (11)$$

Gemäß (10) müßte die Zusatzsuszeptibilität  $(\kappa_s - \kappa)$  starke Temperaturabhängigkeit ( $1/T$ -Gesetz) zeigen. Wie aus Tabelle 1, Zeile 13 ( $\kappa \sim \chi$ ) zu entnehmen ist, stellt man experimentell nahezu Konstanz dieses Anteils fest. Offenbar trifft die erste Betrachtung den Sachverhalt hier besser, so daß sie der Auswertung zugrundegelegt wurde (Abschnitt D).

<sup>6</sup> Vgl. insbesondere die eingehenden Untersuchungen von KNAPPWOST: KNAPPWOST, A.: Z. phys. Chem., N.F. **12**, 1—2, 30 (1957). — Z. Elektrochem. **61**, 1328 (1957); **63**, 278 (1959). — KNAPPWOST, A., u. A. ILLENBERGER: Naturwiss. **45**, 238 (1958).

### D. Das Verhalten von Eisen in Germanium\*

Eisen erzeugt Zentren (Traps) in Germanium, die die Rekombination stark begünstigen und für alle Nichtgleichgewichtszustände von großer Bedeutung sind. Deshalb schien es interessant, eisenhaltiges Germanium zu untersuchen. Eisen als Ferromagneticum sollte sich im Hinblick auf sein Löslichkeits- und Fällungsverhalten gerade bei magnetischen

Messungen auch in kleinen Mengen noch bemerkbar machen können.

Die beiden untersuchten Kristalle wurden nach dem Verfahren von CZOCHRALSKI aus der Schmelze gewonnen\*\*. PO 2 wuchs im Widerstandsofen, L 343 im Hochfrequenzofen. Zu Beginn des Prozesses befand sich reines Germanium im Tiegel, später wurde zweimal Eisen in die Schmelze eingebracht. Eisenzusatz, Eisengehalt und Widerstandsverlauf sind in Fig. 1 bzw. Tabelle 1 eingetragen. Die Änderung des elektrischen Widerstandes geht zum geringsten Teil auf das Eisen, überwiegend jedoch auf dessen Verunreinigungen zurück. Der Entmischungskoeffizient von Eisen beträgt nach einer eigenen Bestimmung (s. unten) etwa  $10^{-4}$ , derjenige von Phosphor<sup>8,9</sup> bekanntlich 0,12. Also genügt bereits ein Phosphorgehalt von  $5 \cdot 10^{-4}$  im Eisen zu einer (unerwünschten) Beeinflussung der Leitfähigkeit. Die Zahl der freien Träger blieb jedoch in allen Fällen so gering, daß sie zur Suszeptibilität nichts beitragen können (Tabelle 1).

Aus Fig. 2 geht hervor, daß die paramagnetische Zusatzsuszeptibilität ungefähr proportional zum

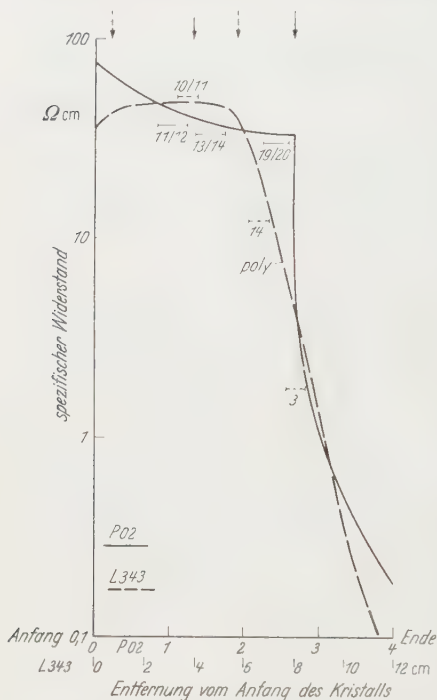


Fig. 1. Verlauf des spezifischen Widerstandes längs der eisdotierten Kristalle L 343 und PO 2. Pfeile: Eisenzusatz zur Schmelze

Eisengehalt der Schmelze ist. Diese Aussage ist nur im Falle einer feldunabhängigen Suszeptibilität sinnvoll. Sorgfältige Messungen\*\*\*

\* Vorläufige Teilveröffentlichung<sup>7</sup>.

\*\* Für Mitarbeit bei der Züchtung des Kristalls PO 2 danke ich Herrn cand. phys. P. GROSSE. — Der Fa. Standard Elektrik Nürnberg danke ich für die Erlaubnis, den Kristall L 343 zu züchten.

\*\*\* Für Mitarbeit an den Messungen zu Kristall L 343 danke ich den Herren cand. phys. J. HEHNEN und cand. phys. E. BORCHERT.

<sup>7</sup> GEIST, D., u. J. HEHNEN: Internationales Kolloquium über Halbleiter und Phosphore. Garmisch-Partenkirchen 1956.

<sup>8</sup> BURTON, J.A.: Physica, Haag **20**, 845 (1954).

<sup>9</sup> BURTON, J.A.: Effect of impurities and imperfections in semiconductors. Impurities and imperfections. Amer. Soc. for Metals, Cleveland 1955.

1 Präparat- und Kristallnummer . . . . .	121. PO 2; Fe 11/12 30,83 g Ge	122. PO 2; Fe 13/14 23,7 g Ge	123. PO 2; Fe 19/20 15,3 g Ge
2 Grundmaterial . . . . .			
3 Zusatzelement . . . . .			
Temperatur . . . . .	295 °K	298 °K	298 °K
4 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$ . . . . .	etwa 40	—	130 °K
5 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$ . . . . .		28,5	23,8
6 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ . . . . .		$-6,19 \cdot 10^4$	$-7,34 \cdot 10^4$
7 $r$ -Faktor . . . . .		2170	$-6,15 \cdot 10^4$
8 $A$ -Faktor . . . . .		4,48	1400
9 Trägerdichte $\text{cm}^{-3}$ . . . . .		0,79	4,18
Temperatur . . . . .	$< 10^{14}$	$9,4 \cdot 10^{13}$	0,79
10 Suszeptibilitätsdifferenz $1/\chi/\chi_0$ gegen L 626 in % . . . . .	295 °K	298 °K	298 °K
11 dto., gegen reines Ge in % . . . . .	— 0,36	— 0,51	141 °K
12 Massensuszeptibilität $\chi$ cgs <sub>m</sub> . . . . .	— 0,12	— 0,27	— 1,49
13 Suszeptibilitätsdifferenz $(\chi - \chi_0)$ cgs <sub>m</sub> . . . . .			— 1,25
14 Fe-Konzentration der Schmelze, Atomteile . . . . .		$\pm 0,29 \cdot 10^{-9}$	$\pm 1,33 \cdot 10^{-9}$
15 Fe-Konzentration des Kristalls, Atomteile . . . . .		$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
16 Entmischungskoeffizient . . . . .		$1,3 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$
		$9 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Zeile 2 und 3 chemische Zusammensetzung der Schmelze, aus der der Kristall gezüchtet wurde. — Zeile 4 bis 9 elektrische Eigenschaften ( $r$  und  $A$  siehe <sup>1</sup>, insbesondere Abschnitt C). — Zeile 10 Suszeptibilitätsdifferenz gegen das  $n$ -dotierte Material L 626. Gemäß Tabelle 3 aus <sup>1</sup> unterscheidet sich L 626 von reinem Ge bei 297 °K um  $+ 0,24\%$ , bei 141 °K um  $+ 0,61\%$ . Zeile 11 enthält die mit diesen Werten umgerechneten Differenzen. — Zeile 12 direkt bestimmte Werte. — Zeile 13 aus Zeile 12 berechnet mit  $\chi_0(297^\circ\text{K}) = -1,08 \cdot 10^{-7}$  und  $\chi_0(90^\circ\text{K}) = -4,126 \cdot 10^{-7}$ . — Zeile 14 errechnet aus Zeile 2 und 3. — Zeile 15 errechnet aus Zeile 13 nach Formel (8). — Zeile 16 errechnet aus Zeile 14 und 15. — Dichte von Germanium  $\rho = 5,35 \text{ g/cm}^3$ .

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1 Präparat- und Kristallnummer	10; 11. L 343	7; 14. L 343	3. L 343 (polykrist.)
2 Grundmaterial	35 g Ge	24 g Ge	Ge
3 Zusatzelement	3,6 mg Fe	0,3 g Fe	Fe
Temperatur	295 °K	295 °K	
4 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$	137 °K	112 °K	
5 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$	46,5	22,6	$1,6 \cdot 10^3$
6 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$	$-7,95 \cdot 10^3$	$-5,03 \cdot 10^3$	$-6,49 \cdot 10^4$
7 $r$ -Faktor	171	22,4	41
8 $A$ -Faktor	1,93	1,93	
9 Trägerdichte $\text{cm}^{-3}$	0,79	0,79	
Temperatur	$1,2 \cdot 10^{15}$	$1,9 \cdot 10^{16}$	
10 Suszeptibilitätsdifferenz $\Delta\chi/\chi_0$ gegen L.626 in %	295 °K	295 °K	295 K
11 dto., gegen reines Ge in %	90 °K	90 °K	90 °K
12 Massensuszeptibilität $\chi$ $\text{cgs}_m$			
13 Suszeptibilitätsdifferenz $(\chi - \chi_0)$ $\text{cgs}_m$	$-1,09 \cdot 10^{-7}$	$-0,831 \cdot 10^{-7}$	$+0,695 \cdot 10^{-7}$
14 Fe-Konzentration der Schmelze, Atomteile	$-1,14 \cdot 10^{-7}$	$-0,817 \cdot 10^{-7}$	$+1,24 \cdot 10^{-7}$
15 Fe-Konzentration des Kristalls, Atomteile		$+0,25 \cdot 10^{-7}$	$+4,78 \cdot 10^{-7}$
16 Entmischungskoeffizient		$1,6 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2} \dots 10^{-1}$
		$1,07 \cdot 10^{-6}$	
		$7 \cdot 10^{-5}$	



an L 343 in Feldern bis 16000 Gß (Fig. 3) ergaben tatsächlich keinerlei Feldabhängigkeit.

Wie in Abschnitt C gezeigt wurde, bietet der Entmagnetisierungseffekt kleiner Eisenteilchen eine Erklärungsmöglichkeit. Der Gehalt an „ferromagnetischem“ Eisen im Präparat wird dann berechenbar. Man kann nicht erwarten, atomdispers gelöstes Eisen magnetisch festzustellen, da der Paramagnetismus der einzelnen Atome zu gering ist.

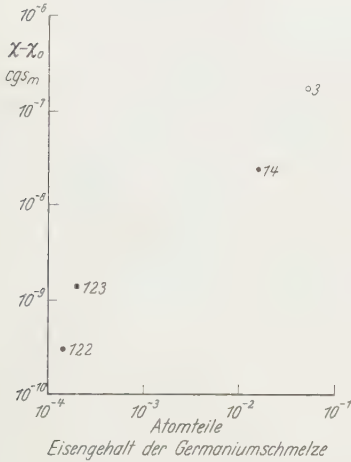


Fig. 2

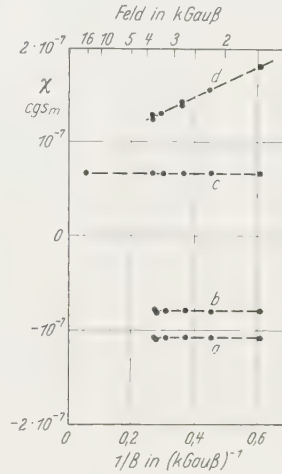


Fig. 3

Fig. 2. Paramagnetische Zusatzsuszeptibilität eisenhaltiger Germaniumpräparate. (An den Punkten sind die Präparatnummern angegeben, vgl. Tabelle 1)

Fig. 3. Magnetische Massensuszeptibilität  $\chi$  von eisenhaltigem Germanium als Funktion der Feldstärke (vgl. Tabelle 1). *a* L 343/10; reines Germanium. *b* L 343/14 und *c* L 343/3; aus eisenhaltiger Schmelze gezüchtetes Germanium. *d* Dasselbe Präparat wie *c*, jedoch künstlich oberflächlich mit Eisenpulver verunreinigt

Von Kupfer in Germanium weiß man nun<sup>10</sup>, daß es bei hoher Temperatur eine höhere Löslichkeit besitzt, als bei tieferer Temperatur und deshalb bei nicht zu raschem Abkühlen wieder ausgeschieden wird. Wenn Kupfer ein solches Verhalten zeigt, kann man ein ähnliches von andern Schwermetallen, also auch von Eisen erwarten. Die Werte in Zeile 15 geben dann praktisch den Gesamteisengehalt des Kristalls an. Die Zusammensetzung der Schmelze für die einzelnen Teile der Kristalle steht in Zeile 2, 3 und 14, und es folgen die Entmischungskoeffizienten in Zeile 16. Es ergibt sich der verhältnismäßig hohe Wert von  $10^{-4}$ . Er ist merklich größer als der in der Literatur angegebene<sup>11</sup> (etwa  $10^{-6}$ ).

<sup>10</sup> THURMOND, C. T., u. J. D. STRUTHERS: J. phys. Chem. **57**, 832 (1953). — BLANK, K., D. GEIST u. K. SEILER: Z. Naturforsch. **9a**, 545 (1954).

<sup>11</sup> TYLER, W. W., H. H. WOODBURY u. R. NEWMAN: Phys. Rev. **94**, 1419 (1954). TYLER, W. W., u. H. H. WOODBURY: Phys. Rev. **96**, 874 (1954).

Daß ein geringer Eisengehalt gelöst bleibt, wird durch die Tatsache nahegelegt, daß die Präparate auf der langwelligen Seite der Eigenabsorptionskante ( $4,6 \mu$ ) bei tiefen Temperaturen ( $90^\circ\text{K}$ ) ausgeprägte Photoleitfähigkeit mit sehr großen Zeitkonstanten zeigen<sup>12</sup>.

In Analogie zu den Untersuchungen über das Verhalten von Eisen in Germanium wurden Versuche mit Nickel angestellt. Es konnte jedoch kein meßbarer Effekt gefunden werden. Dagegen zeigte Indiumarsenid mit Eisenzusatz die übliche feldabhängige Suszeptibilität.

### E. Das Verhalten von Zink in Germanium

Die Untersuchungen an zinkdotiertem Germanium sollten Aufschluß über das magnetische Verhalten von mehrfach ionisierbaren Störstellen in Halbleitern geben<sup>1</sup>. Zink bildet zwei Akzeptorniveaus, von denen bei der Temperatur der flüssigen Luft eines bereits mit einem Elektron besetzt ist. Dieses Elektron sollte seines Spins wegen zu einem Paramagnetismus Anlaß geben. Zur Zeit, als die Versuche begonnen wurden, war in der Literatur für den Entmischungskoeffizienten von Zink der Wert  $k = c_{II}/c_I = 0,01$  angegeben<sup>8</sup>. Nach einer allgemeinen empirischen Regel<sup>9</sup> besteht ferner zwischen der maximalen Löslichkeit  $c_{I\max}$  und dem Entmischungskoeffizienten der Zusammenhang  $c_{I\max} \approx 0,05 k$ . Es konnte also erwartet werden, daß maximal  $5 \cdot 10^{-4}$  Atomteile entsprechend etwa  $10^{19}$  Zinkatomen pro  $\text{cm}^3$  löslich sein würden. Die Einwage für den höchstdotierten Kristall war so, daß für  $k = 0,01$  die Zahl der Zinkatome  $4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  betragen hätte<sup>13</sup>, eine magnetisch feststellbare Konzentration.

Die eigenen Messungen am zinkdotierten Germanium<sup>\*,\*\*</sup> ergaben die Unhaltbarkeit der obigen Entmischungs- und Löslichkeitsangaben. Aus den elektrischen Messungen (Tabelle 2) geht hervor, daß durch das Zink Akzeptoren ins Germanium gelangen (Zeile 5 und 9). Ob die gefundenen Löcher ausschließlich vom Zink stammen, wurde nicht untersucht. Der schwachdotierte Kristall Nr. 118 hat die Suszeptibilität reinen Germaniums. Die freien Träger sind ihrer geringen Konzentration wegen (einige  $10^{15}$  Löcher/ $\text{cm}^3$ ) erwiesenermaßen nicht feststellbar<sup>14</sup>. Aber auch das Zink bewirkte offenbar keinen Effekt.

Lediglich Präparat Nr. 117 mit dem höchsten Zinkgehalt ist merklich diamagnetischer als reines Ge (Zeile 10). Dieser Diamagnetismus stammt von den freien Löchern<sup>14</sup> (Zeile 9 und 12). Die Meßwerte (Zeile 11) liegen noch etwas diamagnetischer; bei Zimmertemperatur

\* Für Mitarbeit bei der Herstellung eines zinkdotierten Kristalls danke ich Herrn cand. phys. P. GROSSE.

\*\* Reinstes, nicht im Handel befindliches Zink wurde freundlicherweise von der Fa. Berzelius Metallhütten GmbH. zur Verfügung gestellt.

<sup>12</sup> MASSMANN, HANS: Diss. Köln 1958.

<sup>13</sup> DUNLAP, W.C.: Phys. Rev. **96**, 40 (1954).

<sup>14</sup> Siehe <sup>2</sup>, Abschnitt D.

Tabelle 2. *Zink in Germanium*

1 Präparat- und Kristallnummer . . . . .	129/130. Zn 10/19	118. Zn 30/39	117. Zn 50/59
2 Material . . . . .	32,30 g Ge	19,2 g Ge	12,3 g Ge
3 Zusatzelement . . . . .	—	2 mg Zn	100 mg Zn
Temperatur . . . . .	293 °K	296 °K	293 °K
4 Spezifischer Widerstand $\Omega\text{cm}$ . . . . .	430 °K (128)	136 °K	118 °K
5 Hall-Koeffizient $\text{cm}^3/\text{Asec}$ . . . . .	35,9	1,37	0,047
6 Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ . . . . .	— $1,14 \cdot 10^6$ — $9,8 \cdot 10^4$	— $2,52 \cdot 10^3$ — $3,85 \cdot 10^3$	— 44,1 — 126,5
7 $r$ -Faktor . . . . .	3180	1480	940
8 $A$ -Faktor . . . . .	1,18	1,18	1
9 Trägerdichte $\text{cm}^{-3}$ . . . . .	0,79	1	1
Temperatur . . . . .	5,1 · 10 <sup>13</sup>	2,9 · 10 <sup>15</sup>	1,4 · 10 <sup>17</sup>
10 Suszeptibilitätsdifferenz $\Delta\chi/\chi_0$ . . . . .	297 °K	141 °K	297 °K
11 $\chi$ $\text{cgs}_m$ . . . . .	— $0,04 \cdot 10^{-2}$ — $0,05 \cdot 10^{-2}$	— $0,04 \cdot 10^{-2}$ — $0,04 \cdot 10^{-2}$	— $0,32 \cdot 10^{-2}$ — $0,61 \cdot 10^{-2}$
12 $\chi$ der Löcher, theoretisch . . . . .			— $1,8 \cdot 10^{-9}$ — $3,6 \cdot 10^{-9}$
13 Zn-Konzentration der Schmelze, Atomteile . . . . .			— $0,7 \cdot 10^{-9}$ — $2,3 \cdot 10^{-9}$
14 Zn-Konzentration des Kristalls, Atomteile . . . . .			9 · 10 <sup>-3</sup>
15 Zn-Konzentration, Atome je $\text{cm}^3$ . . . . .			3,6 · 10 <sup>-7</sup> ( $k = 4 \cdot 10^{-4}$ )
16 $\chi_{\text{Zn Spin}}$ $\text{cgs}_m$ . . . . .			1,63 · 10 <sup>16</sup>
			+ $3,5 \cdot 10^{-11}$

Zeile 2 und 3 chemische Zusammensetzung der Schmelze. — Zeile 4 bis 9 elektrische Eigenschaften ( $r$  und  $A$  siehe <sup>1</sup>, Abschnitt C). — Zeile 10 bis 12 Suszeptibilitätsdifferenz gegen reines Germanium. — Zeile 13 aus Zeile 2 und 3 berechnet. — Zeile 14 mit dem Entmischungskoeffizienten  $k$  aus Zeile 13 berechnet. — Zeile 15 aus Zeile 14 umgerechnet. — Zeile 16 nach Abschnitt B aus Zeile 15 berechnet (für  $k = 10^{-2}$ ) hätte sich der noch feststellbare Wert  $0,9 \cdot 10^{-9}$  ergeben). — Dichte von Germanium  $\varrho = 5,35 \text{ g/cm}^3$ . — Massensuszeptibilität von Germanium bei 297 °K  $\chi_0 = -1,06 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ , bei 141 °K  $\chi_0 = -1,09 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}_m$ .

sind die Abweichungen noch innerhalb der Meßfehler. Die Tieftemperaturwerte dürfen etwas im festgestellten Sinne auseinanderfallen, da der berechnete Wert für eine tiefere Temperatur (kleinere Trägerdichte) als der gemessene gilt. Ein auf das Zink zurückführbarer Paramagnetismus ist also nicht auffindbar.

Offenbar ist die Löslichkeit des Zinks in Germanium viel kleiner als aus den älteren Werten zu schließen war. Dieser Verdacht wird durch spätere Literaturangaben bestätigt<sup>15</sup>. Mit dem tatsächlichen Entmischungskoeffizienten  $\star k = 4 \cdot 10^{-4}$  gerechnet besitzt Präparat Nr. 117  $1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  Zinkatome (Zeile 15), die nur eine Volumsuszeptibilität (Zeile 16)  $\kappa = 3,5 \cdot 10^{-11}$  ergeben, ein tatsächlich nicht feststellbarer Effekt.

### Zusammenfassung

Beim Kristallzuchtprozeß in Germanium gelöstes Eisen scheidet sich beim Abkühlen in „ferromagnetischen“ Partikeln aus. Diese Partikeln verringern die diamagnetische Suszeptibilität, ohne jedoch eine Feldabhängigkeit zu ergeben. Der Eisengehalt ist bestimmbar und liefert zusammen mit der Konzentration der Schmelze den Entmischungskoeffizienten von Eisen in Germanium zu  $10^{-4}$ . Größere Eisensmengen in Indiumarsenid liefern eine feldabhängige Zusatzsuszeptibilität. Nickel in Germanium beeinflusst die Suszeptibilität überhaupt nicht merklich.

Zink wirkt in Germanium als Akzeptor mit zwei Ionisierungsstufen und sollte auf Grund des Spins seiner Außenelektronen eine eigentümliche Temperaturabhängigkeit der Zusatzsuszeptibilität verursachen. Die Löslichkeit von Zink erwies sich jedoch als extrem gering, so daß die Effekte doch noch unter die Nachweisgrenze der empfindlichen ( $\chi_g, \approx 3 \cdot 10^{-11} \text{ cgs}_m$ ) Apparatur fielen und nur der Beitrag der vom Zink gelieferten freien Defektelektronen nachweisbar war.

Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut auszuführen. Ferner danke ich den Firmen Berzelius Metallhütten GmbH., Siemens-Schuckert und Standard Elektrik für die zur Verfügung gestellten Materialien.

\* Da nicht unbedingt sicher auszuschließen ist, daß ein Teil des Zinks durch Verdampfung verlorengeht, soll versucht werden, ob doch noch größere Zinkmengen in feste Lösung gebracht werden können.

<sup>15</sup> WOODBURY, H. H., u. W. W. TYLER: Phys. Rev. **100**, 1259 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

## Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien

### III. Das Abklingen des „Auroral Afterglow“

Von

HERBERT HEINRICH BRÖMER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. Dezember 1959)

The intensity decay of negative bands of  $N_2^+$  and of first positive bands of  $N_2$  in the auroral afterglow has been measured. An explanation, seeming possible for the decay curves of the first ones is proposed. By this the intensity decay in the beginning of the afterglow at high ionic densities is determined by the recombination of  $N_2^+$  with electrons. Later, the ambipolar diffusion of the charge carriers to the wall causes the time dependance. A value of the ambipolar diffusion coefficient in nitrogen, derived from the measurements is given by the relation  $D_a \cdot p \approx 124 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}$ . The temperature of the charge carriers is estimated to be  $313^\circ \text{ K}$ . The intensity decay of the 1. pos. group in the afterglow seems mainly to be due to the diffusion of metastable particles to the wall.

Abgeschlossene Entladungsrohre, die mit Gemischen von Stickstoff und Sauerstoff gefüllt worden sind, durchlaufen während langdauernder, stromstarker Entladung verschiedene Stadien der Entladung und des Nachleuchtens. In zwei vorhergehenden Teilen dieser Arbeit (im folgenden mit I<sup>1</sup> und II<sup>2</sup> zitiert) wurde der beobachtete Ablauf der Präparation im einzelnen beschrieben (s. I) und über Messungen des Intensitätsabfalles verschiedener Emissionen im Nachleuchten (NL.) des airglow-, NO- und Lewis-Rayleigh-Stadiums berichtet (s. II). Die Präparation der Entladungsrohre endet beim auroral-Stadium. Im Nachleuchten dieses Stadiums, dem auroral afterglow, werden neben Banden des neutralen Stickstoffmoleküles auch negative Banden des  $N_2^+$ -Ions ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) ausgestrahlt, deren zeitlicher Intensitätsverlauf mit der in I ausführlich beschriebenen Apparatur gemessen und in Fig. 1 (Kurve I) dargestellt worden ist. Die Messungen wurden an einem sauerstoffarmen Entladungsrohr (s. I, Tabelle) vorgenommen. Man erkennt, daß die relative Intensität  $I/I_0$  durch Fortfall der Elektronenstoßanregung sehr schnell vom Wert  $E_{\text{max}}/I_0$  ( $E_{\text{max}}$  = Maximalwert der Intensität in der Entladung) auf den Wert 1 abfällt. Der

<sup>1</sup> BRÖMER, H. H.: Z. Physik **157**, 601 (1960).

<sup>2</sup> BRÖMER, H. H.: Z. Physik **158**, 1 (1960).



Tabelle 1. Übersicht über die verwendeten Filter

Filter 1:	Interferenzfilter; Fa. Balzers, Lichtenstein; Type Filtraflex DT blau; durchlässig von 395 nm bis 480 nm für die Sequenzen $\Delta v = 0, 1, 2$ der 1. neg. Gr. des $N_2^+$
Filter 2:	Gelatine-Farbfiler; Fa. Göttinger Farbfiler, Göttingen; Type Hg 546,1 nm; Durchlässigkeitsmaximum bei 520 nm, Halbwertsbreite 27 nm; durchlässig für die Übergänge (14,9) bis (20,15) der 1. pos. Gr. des $N_2$ , deren obere Zustände oberhalb der Prädissoziationsstelle liegen
Filter 3:	Farbfiler; Fa. Schott & Gen., Mainz; Type OG 5; durchlässig im roten und ultraroten Spektralbereich für die 1. pos. Gr. des $N_2$ ohne Bevorzugung bestimmter Schwingungsübergänge; kurzwellige Absorptionskante bei 530 nm
Filter 4:	Kombination aus Farb- und Interferenzfilter; Fa. Balzers, Lichtenstein; Durchlässigkeitsmaximum bei 585 nm, Halbwertsbreite 23 nm; durchlässig für die im Lewis-Rayleigh-NL. bevorzugten Übergänge (10,6), (11,7), (12,8) der 1. pos. Gr. des $N_2$

weitere, durch den Mechanismus des NL. bestimmte zunächst sehr steile Abfall geht in eine Gerade über. Gegen Ende des NL. verlangsamt sich der Abfall weiter, und die Meßkurve weicht von der eingezeichneten Geraden ab. Wie durch Spektralaufnahmen festgestellt werden konnte (s. I, Fig. 9), tragen hier die langsamer abfallenden Banden der 2. pos. Gr. des  $N_2$  ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ) zu der gemessenen Intensität bei. Für die spektrale Zerlegung (s. I) wurde ein Interferenzfilter (s. Tabelle 1, Filter 1) benutzt. Durch eine Dauerentladung von etwa 300 Std wurde der Druck im Entladungsgefäß erniedrigt. Dabei nahm die Zeitdauer des NL. ab, wie man an der Kurve 2 der Fig. 1 erkennt. Trotzdem stimmen beide Kurven im Anfang innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Nur der exponentiell abfallende Teil der Abklingfunktion wird bei einer Druckerniedrigung steiler\*.

Zur Deutung der Emissionen von negativen Banden des  $N_2^+$  im auroral afterglow wurden verschiedene mehrstufige Stoßprozesse herangezogen<sup>3,4,5</sup>, auf deren Diskussion hier bewußt verzichtet werden soll. Es ist jedoch sehr fraglich, ob im aktiven Stickstoff solche Stoßprozesse in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten mit ausreichender Wahrscheinlichkeit ungestört ablaufen, um durch sie die über Zeiträume von Sekunden beobachtete Emission der 1. neg. Gr. erklären

\* BRYAN, HOLT u. OLDENBERG<sup>5</sup> berichten von einem je nach der Stärke der vorausgehenden Entladung unterschiedlichem Verhalten ihres short duration afterglow. Es wurde daher das Verhalten des Rohres bei erhöhter Stromstärke untersucht; doch konnten ähnliche Beobachtungen hier nicht gemacht werden.

<sup>3</sup> KAPLAN, J.: Phys. Rev. (2) **52**, 257 (1937). — MITRA, S.K.: Phys. Rev. (2) **90**, 516 (1953). — KUNKEL, W.B.: Phys. Rev. (2) **92**, 534 (1953).

<sup>4</sup> OLDENBERG, O.: Phys. Rev. (2) **90**, 727 (1953).

<sup>5</sup> BRYAN, R.B., R.B. HOLT u. O. OLDENBERG: Phys. Rev. (2) **106**, 83 (1957).

zu können. Daher hatten CARIO und STILLE<sup>6</sup> die Anregung langlebiger, aus der Entladung stammender Molekülonen vorgeschlagen und im einzelnen diskutiert. Gegen den Deutungsversuch konnte dann zunächst eingewendet werden<sup>4</sup>, daß die Voraussetzung der Langlebigkeit der  $N_2^+$  mit einer Reihe experimenteller Bestimmungen des Elektronen-Rekombinationskoeffizienten mit Methoden der Mikrowellentechnik kaum vereinbar wäre. Neuere mikrowellentechnische Bestimmungen des Elektronen-Rekombinationskoeffizienten in Wasserstoff machen es jedoch wahrscheinlich, worauf BRÖMER und STILLE<sup>7</sup> hingewiesen haben, daß auch  $N_2^+$ -Ionen eine größere Lebensdauer besitzen, als für sie mit den früheren Methoden ermittelt worden war.

Die nachfolgende Deutung des gemessenen Intensitätsabfalles der negativen Banden scheint die Vorstellung langlebiger, aus der Entladung stammender Molekülonen zu stützen.

Für die Deutung der Kurven in Fig. 1 wird angenommen, daß metastabile Teilchen (Stickstoffmoleküle oder Stickstoffatome) die in der Entladung gebildeten  $N_2^+$ -Ionen mehrfach zur Emission anregen und daß die Konzentration dieser Teilchen im Rahmen der folgenden Überlegungen als konstant betrachtet werden darf. Das bedeutet, daß die gemessene Intensität der negativen Banden als proportional zu der jeweils vorhandenen Ionenkonzentration angesehen wird und für den Intensitätsabfall ausschließlich der Prozeß der Ladungsträgervernichtung verantwortlich ist.

Unter Voraussetzung thermischen Gleichgewichtes aller geladenen und ungeladenen Teilchen wird die Abnahme der Elektronendichte  $n_e$

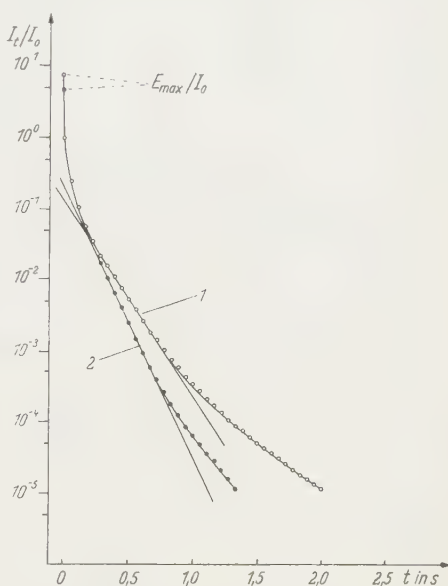


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf von Funktionen  $I_t/I_0$  für die Sequenzen  $\Delta v = 0, 1, 2$  von Banden der 1. neg. Gr. des N im auroral afterglow bei verschiedenen Drucken ( $p_1 > p_2$ ). Die Abweichungen von den eingezeichneten Geraden gegen Ende des NL. werden durch störende Banden der 2. pos. Gr. des  $N_2$  hervorgerufen.  $t_0 = 0$ : Zeitpunkt des Abschaltens der Entladung.  $I_t/I_0$ : Relative Intensität der Banden bezogen auf die Intensität  $I_0$  im Zeitpunkt  $t_0 = 0$ .  $E_{\max}/I_0$ : Zugehöriges Maximum der relativen Intensität in der Entladung

<sup>6</sup> CARIO, G., u. U. STILLE: Z. Physik **133**, 209 (1952).

<sup>7</sup> BRÖMER, H. H., u. U. STILLE: Optik **15**, 382 (1958).

im NL. durch die Gleichung

$$\frac{dn_-}{dt} = D_a \cdot \Delta \cdot n_- - \alpha n_-^2 - N \sigma \bar{v}_e n_- \quad (1)$$

beschrieben<sup>8</sup>. Darin ist  $D_a$  = ambipolarer Diffusionskoeffizient,  $\Delta$  = räumlicher Laplace-Operator,  $\alpha$  = Elektronenrekombinationskoeffizient,  $N$  = Dichte der neutralen Moleküle die Elektronen anlagern,  $\sigma$  = Wirkungsquerschnitt bei der Bildung negativer Ionen,  $\bar{v}_e$  = mittlere Elektronengeschwindigkeit. Bei dem im Entladungsgefäß etwa herrschenden Druck von 3 Torr haben die Ladungsträger schon  $10^{-5}$  sec nach Abschalten der Entladung wieder thermische Geschwindigkeit erlangt. Eine nachträgliche Aufheizung des Elektronengases durch metastabile Teilchen soll ausgeschlossen sein. Die einzelnen Summanden in Gl. (1) kennzeichnen die Beiträge der ambipolaren Diffusion, der Elektronenrekombination und der Bildung negativer Ionen zur zeitlichen Abnahme der Elektronendichte. Direkte Elektronenanlagerung ist für  $N_2$  nicht bekannt<sup>9</sup>, dagegen ein relativ wahrscheinlicher Prozeß beispielsweise für  $O_2$ , NO, CN, OH oder  $H_2O$ , die als Verunreinigung in Stickstoff auftreten können. Durch die langdauernde stromstarke Entladung werden aber offenbar die Verunreinigungen bevorzugt aufgezehrt, wie beobachtet wurde, so daß schließlich reinsten Stickstoff zurückbleibt. Entsprechend diesem Fehlen von elektronenanlagernden Verunreinigungen vereinfacht sich Gl. (1) zu

$$\frac{dn_-}{dt} = D_a \cdot \Delta \cdot n_- - \alpha n_-^2. \quad (2)$$

Allgemein herrscht in einem Plasma Quasineutralität, die Dichte der positiven und negativen Ladungsträger ist gleich. Mit  $n_- = n_+ = n_{N_2^+}$  wird aus Gl. (2)

$$\frac{dn_{N_2^+}}{dt} = D_a \cdot \Delta \cdot n_{N_2^+} - \alpha n_{N_2^+}^2. \quad (3)$$

Zur Lösung dieser Gleichung<sup>8,10</sup> wird vereinfachend die Variation der Elektronendichte über den Entladungsraum nicht beachtet und die ambipolare Diffusion nur durch die Zeitkonstante

$$\tau = \frac{A^2}{D_a} \quad (4)$$

berücksichtigt. Darin ist  $A$  eine für das Entladungsgefäß charakteristische Diffusionslänge. Die vereinfachte Differentialgleichung (3) lautet

$$\frac{dn_{N_2^+}}{dt} = - \frac{n_{N_2^+}}{\tau} - \alpha n_{N_2^+}^2$$

<sup>8</sup> SCHULZ-DUBOIS, E.: Z. angew. Phys. **8**, 267 (1956).

<sup>9</sup> FLÜGGE, S.: Handbuch der Physik, Bd. XXI, S. 445. Berlin 1956.

<sup>10</sup> LOEB, L.B.: Basic Processes of Gaseous Electronics, Chapt. VI, p. 506. Berkeley u. Los Angeles 1955. — BIONDI, M.A.: Phys. Rev. (2) **79**, 733 (1950).

und hat die Lösung

$$\frac{n_{N_2^+}}{(1 - \alpha \cdot \tau \cdot n_{N_2^+})} = \frac{n_{N_2^+}^0}{(1 - \alpha \cdot \tau \cdot n_{N_2^+}^0)} e^{-t/\tau}. \quad (5)$$

Darin ist  $n_{N_2^+}^0$  die Anfangsdichte der Ionen. Bei großen Werten der Ionendichte fällt  $n_{N_2^+}$  schneller als die Exponentialfunktion und nähert sich dieser bei kleinen  $n_{N_2^+}$ , wo der Nenner ungefähr 1 wird.

Ein solcher zeitlicher Verlauf entspricht genau dem gemessenen Verlauf der Funktion  $I_t/I_0$  für negative Banden des  $N_2^+$  in Fig. 1, abgesehen von dem oben genannten, durch Banden der 2. pos. Gr. des  $N_2$  verursachten verzögerten Abfall. Darüberhinaus zeigt sich, daß sich die gemessenen Werte  $I_t/I_0$  sehr gut nach Gl. (5) darstellen lassen, wenn man nach Voraussetzung  $I_t/I_0 \sim n_{N_2^+}$  setzt. Demzufolge wird der anfänglich sehr steile Intensitätsabfall durch die Rekombination von  $N_2^+$ -Ionen mit Elektronen und der bei kleineren Ionendichten exponentiell erfolgende Abfall durch die ambipolare Diffusion verursacht.

Als Neigung der in Fig. 1, Kurve 1 eingezeichneten Geraden ergibt sich  $-\frac{1}{\tau} = 6,35 \text{ sec}^{-1}$ . Daraus läßt sich der ambipolare Diffusionskoeffizient nach Gl. (4) ermitteln. Für ein kugelförmiges Entladungsgefäß vom Radius  $R$  ist  $A = \frac{R}{\tau}$ . Verwendet man diesen Wert und setzt  $R = 8 \text{ cm}$  ein, so erhält man  $D_a \approx 41,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ .  $D_a$  ist druckabhängig und nimmt umgekehrt proportional zum Druck  $p$  ab. Der zur Zeit der Messung im Entladungsrohr herrschende Druck wird aus dem Präparationsverlauf (s. I) auf 3 Torr geschätzt; damit wird

$$D_a \cdot p \approx 124 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Torr}.$$

Die Gastemperatur betrug etwa  $40^\circ \text{C}$ , so daß sich mit  $D_a \sim T^{2*}$  ein auf  $0^\circ \text{C}$  reduzierter Wert  $D_a \cdot p \approx 94 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}$  ergibt. Nun ist der ambipolare Diffusionskoeffizient durch die Beziehungen

$$\frac{D^+}{b^+} = \frac{kT}{e} \quad (6)$$

und

$$D_a \approx 2D^+ \quad (7)$$

( $D^+$  = Diffusionskoeffizient,  $T$  = Temperatur,  $b^+$  = Beweglichkeit der positiven Ionen,  $k$  = Boltzmann-Konstante,  $e$  = Elementarladung) mit der Beweglichkeit verknüpft, so daß eine Vergleichsmöglichkeit mit Beweglichkeitsmessungen besteht. Die meisten Bestimmungen von Ionenbeweglichkeiten in Stickstoff beziehen sich auf  $N_4^+$ -Ionen; exakte

\* Die Beziehung  $D_a \sim T^2$  konnte von BIONDI und BROWN [BIONDI, M.A., u. S.C. BROWN: Phys. Rev. **75**, 1700 (1949)] an Helium experimentell nachgewiesen werden.

Werte für  $N_2^+$ -Ionen sind in der Literatur nicht bekannt. Eine Zusammenstellung von MAUSHART<sup>11</sup> läßt jedoch einen Wert von  $b_{N_2^+} = 2,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  ( $0^\circ \text{ C}$ , 760 Torr) als sehr wahrscheinlich erkennen. Der sich aus den Abklingkurven der negativen Banden des  $N_2^+$  über die Gl. (6) und (7) ergebende Wert  $b_{N_2^+} = 2,64 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  steht in guter Übereinstimmung dazu.

In neuerer Zeit wurde der ambipolare Diffusionskoeffizient in Stickstoff von FAIRE und CHAMPION<sup>12</sup> nach Methoden der Mikrowellentechnik ermittelt. Der von ihnen angegebene, hier auf  $0^\circ \text{ C}$  reduzierte Wert beträgt  $D_a p = 103 \text{ Torr cm}^2 \text{ sec}^{-1} \star$ . Ihm entspricht eine Beweglichkeit  $b_{N_2^+} = 2,9 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ , ein Wert, der dem erwarteten sehr nahe kommt. Der von FAIRE und CHAMPION ermittelte Wert des Elektronenrekombinationskoeffizienten  $\alpha = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  erscheint jedoch mit der oben gegebenen Deutung der Abklingkurven unvereinbar groß. Nimmt man zusätzlich an, daß der gemessenen Intensität  $I_t/I_0 = 1$  zur Zeit  $t_0 = 0$  eine Anfangskonzentration  $n_{N_2^+}^0 = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  entspricht, ein Wert der unter den gegebenen Bedingungen für wahrscheinlich gehalten wird, so erhält man gemäß Gl. (5) einen Wert für  $\alpha$  von der Größenordnung  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ .

Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung muß in dem Verhalten der Abklingkurven gegenüber einer Druckverminderung gesehen werden. Der exponentielle Teil des Abfalles wurde mit abnehmendem Druck steiler (siehe die Geraden in Fig. 1) in Übereinstimmung mit der Beziehung  $D_a \sim 1/p$ . Im Gegensatz dazu ist der anfänglich beschleunigte, durch die druckabhängige Rekombination von  $N_2^+$ -Ionen mit Elektronen verursachte Abfall der beiden Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit gleich.

Aus der vorstehend gegebenen Deutung der an einem sauerstoffarmen Entladungsrohr gemessenen Abklingkurven der negativen Banden (s. Fig. 4) folgt auch die Deutung der an sauerstoffreichen Entladungsrohren gemessenen Funktionen. Ein Beispiel hierfür ist in I Fig. 6 dargestellt. Entsprechend den niedrigeren Drucken, bei denen hier das auroral-Stadium erreicht wurde, sollte die ambipolare Diffusion der  $N_2^+$ -Ionen zur Wand mit anschließender Wandrekombination der beherrschende Vernichtungsprozeß sein. Der auf allen Meßkurven erkennbare etwa exponentielle Abfall steht in Übereinstimmung mit dieser Überlegung. Der Intensitätsabfall erfolgte erwartungsgemäß viel steiler, da der Diffusionskoeffizient bei niedrigeren Drucken größere

$\star$  In dem von FAIRE und CHAMPION angegebenen auf  $0^\circ \text{ C}$  reduzierten Wert ist offenbar ein numerischer Fehler enthalten.

<sup>11</sup> MAUSHART, R.: Ann. Phys., VII. F. 1, 279 (1958).

<sup>12</sup> FAIRE, A. C., u. K. S. W. CHAMPION: Phys. Rev. (2) 113, 1 (1959).



Werte annimmt; entsprechend geringer war auch die Beobachtungsdauer des NL. Noch offen ist die Frage nach der Natur des beobachteten anfänglichen Wiederanstiegs der Intensität der negativen Banden im NL. und des „flash“ (s. I). Da jedoch über die für eine mehrfache Anregung der Molekülonen in den  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ -Zustand notwendigen Partner zu wenig bekannt ist, erscheint eine Beantwortung dieser Frage nicht möglich. Die im Zustand des flash beobachtete sehr gleichmäßige Intensitätsverteilung der 1. pos. Gr. ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ) läßt für diesen Fall auf eine Anregung durch Elektronenstoß schließen. Dies könnte gedeutet werden, in dem man annimmt, daß das Elektronengas im NL. durch metastabile Teilchen aufgeheizt wird. Sonst ist es nicht eindeutig, woher die Elektronen 55 msec nach Abschalten der Entladung (Intensitätsmaximum des flash) noch die zur Anregung notwendigen Energien haben sollten. Der Gasdruck bei Auftreten des flash wird auf  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr geschätzt; doch kann die Schätzung sehr wohl um eine Zehnerpotenz ungenau sein.

CARIO und STILLE<sup>6</sup> nehmen an, daß für die Anregung der  $N_2^+$ -Ionen metastabile  $N(^2P)$ -Atome (Anregungsenergie 3,57<sub>5</sub> eV) in Frage kommen. Zur Anregung des  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=8)$ -Niveaus, des obersten hier im NL. beobachteten Schwingungsniveaus aus dem Grundzustand  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$  sind jedoch 5,32<sub>0</sub> eV erforderlich. Hierzu reicht die Energie eines  $N(^2P)$ -Atoms nicht aus. An der Anregung der Ionen werden also auch Partner mit höheren Anregungsenergien, möglicherweise  $N_2(A)$ -Moleküle beteiligt sein.

Die visuell gemachten Beobachtungen stehen im Einklang mit den an Hand der Abklingkurven diskutierten Überlegungen. Mit dem Auftreten eines auroral-Stadiums wird die beide Elektroden verbindende Entladungsbahn immer ausgedehnter und diffuser und zieht sich nach Abschalten kugelförmig in sich zusammen.

Erst die mit zunehmender Reinheit des Stickstoffs vergrößerte Lebensdauer der  $N_2$ -Ionen ermöglicht diesen eine Diffusion aus der Entladungsbahn in das Kugelvolumen und die Ausdehnung der Entladungsbahn während der Entladung. Das Zusammenziehen nach Abschalten der Entladung weist auf den Einfluß der Wand hin, zu der hin die Ionen bei abnehmender Dichte diffundieren. KURZWEG, BASS und BROIDA<sup>13</sup> finden negative Banden im NL., wenn auch nur kurzzeitig, nur bei höheren Drucken ( $> 15$  Torr) und sehr reinem Stickstoff verbunden mit einem „Ausbreiten“ der Entladung. Berücksichtigt man, daß sie das NL. in strömendem Gas untersuchten und daß die Diffusion der Ladungsträger wegen der geringen Rohrdurchmesser sehr wirksam sein muß, so erscheint der zur Beobachtung notwendige Druck verständlich.

<sup>13</sup> KURZWEG, U. H., A. M. BASS u. H. P. BROIDA: J. molec. Spectrosc. **1**, 184 (1957).

Neben dem Intensitätsverlauf der negativen Banden wurde auch der von Banden der 1. pos. Gr. im auroral afterglow ermittelt. Die Messungen sind in Fig. 2 dargestellt. Sie gehören zu den Kurven der Fig. 1. Die zugehörigen Drücke stimmen überein. Nach Fortfall der Elektronenstoßanregung fällt die relative Intensität im Anfang schneller, in späteren Zeiten des NL. in grober Näherung exponentiell ab. Das Verhalten beider Kurven ist etwa gleich. Mit abnehmendem Druck erfolgt der Intensitätsabfall steiler und das NL. wird kürzer. Ein solcher

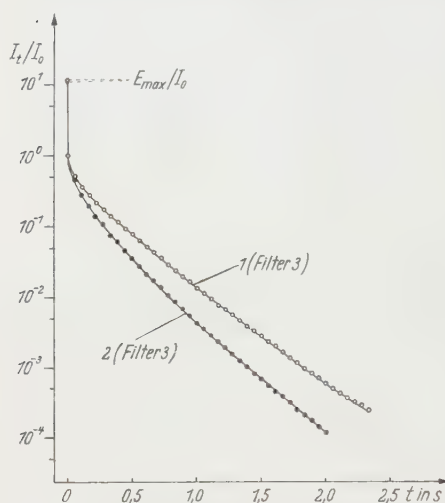


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf von Funktionen  $I_t/I_0$  für Banden der 1. pos. Gr. des  $N_2$  im auroral afterglow bei verschiedenen Drücken ( $p_1 > p_2$ ). Die Meßkurven gehören zu denen der Fig. 1, die zugehörigen Drücke stimmen überein. Für die spektrale Zerlegung wurde Filter 3 benutzt

Kurvenverlauf wurde auch bei den sauerstoffreichen Entladungsrohren gemessen (s. I, Fig. 6), wenn man von dem Wiederanstieg der Intensität und dem flash (s. I, Fig. 4) absieht.

Im Lewis-Rayleigh-NL. war die Dreierstoßrekombination in erster Linie für die Ausstrahlung der Banden der 1. pos. Gr. verantwortlich. Aus energetischen Gründen ist für sie jedoch eine Anregung von Übergängen mit  $v' > 12$ , von Banden der 2. pos. Gr. und von GOLDSTEIN - KAPLAN - Banden unmöglich. Schon in II wurde gezeigt, daß gegen Ende des Lewis-Rayleigh-Stadiums, gekoppelt mit dem Auftreten von

1. pos. Banden mit  $v' > 12$ , zusätzliche Stoßprozesse auch für die Anregung der Übergänge mit  $v' < 12$  wirksam werden; darüber hinaus wird die Dreierstoßrekombination bereits entscheidend behindert. Diese Entwicklung setzt sich offenbar fort, und die Abklingkurven der Fig. 2 deuten daraufhin, daß im auroral afterglow die Anregung der Banden der 1. pos. Gr. in erster Linie durch Stöße metastabiler Teilchen erfolgt. In späteren Zeiten des NL. scheint jedenfalls die Diffusion metastabiler Teilchen zur Wand der entscheidende, den Intensitätsabfall bestimmende Prozeß zu sein, da sich eine andere Erklärung für das exponentielle Abfallen der Intensität kaum finden läßt. Würde die Entaktivierung metastabiler Teilchen im Volumen für das exponentielle Abfallen verantwortlich sein, so wäre mit einer entgegengesetzten Druckabhängigkeit der Intensitätskurven zu rechnen. Eine Diffusion von N-Atomen zur Wand muß bei dem herrschenden Druck ( $\approx 3$  Torr), den großen Gefäßdimen-

sionen und kurzen Beobachtungsdauern von vornherein aus den Überlegungen ausscheiden. KAPLAN<sup>14</sup> beobachtet in späteren Zeiten des auroral afterglow die Vegard-Kaplan-Banden ( $N_2(A) - N_2(X)$ ). Daraus ist mit Sicherheit auf die Existenz größerer Konzentrationen metastabiler  $N_2(A)$ -Moleküle im Plasma des NL. zu schließen, da es sich hierbei um einen verbotenen Übergang handelt.  $N_2(A)$ -Moleküle werden also vermutlich an der Anregung der 1. pos. Gr. beteiligt sein.

Nun ist jedoch die Ausstrahlung der Banden der 1. pos. Gr. auch als Nachfolgeprozeß denkbar, da das untere Niveau der Banden der 2. pos. Gr. deren Ausgangsniveau ist; und metastabile Teilchen werden auch für die Anregung der Banden der 2. pos. Gr., der Goldstein-Kaplan- und der negativen Banden

verbraucht. Bei einer solchen Überlagerung der verschiedensten Entaktivierungsprozesse ist eine vollständige Deutung der Stoßprozesse nach Messungen des zeitlichen Abklingens allein nicht zu erwarten, wenn auch den Messungen noch weitere Einzelheiten entnommen werden können. Nicht alle Übergänge der 1. pos. Gr. fallen

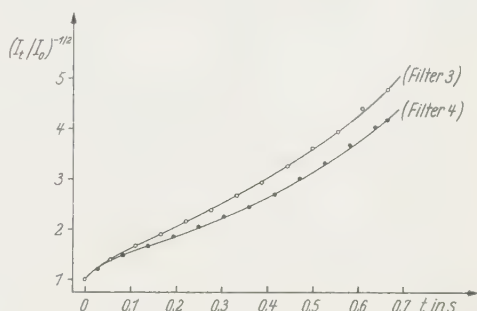


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf von Funktionen  $(I_t/I_0)^{-1/2}$  für Banden der 1. pos. Gr. des  $N_2$  nach Meßwerten der Fig. 2, Kurve 1 und zugehöriger Messungen

gleich ab. Die Messungen mit den Filtern 2, 3 und 4 (s. Tabelle 1) unterscheiden sich im Anfang des NL. bis etwa 0,5 sec nach Abschalten der Entladung. Dies zeigt die Darstellung in Fig. 3. Beide Kurven haben eine Wendetangente. ANDERSON, KAVADAS und MCKAY<sup>15</sup> erhielten ähnliche Kurven für das Lewis-Rayleigh-NL., doch können die dort angestellten Überlegungen nicht auf diese kurzzeitigen Vorgänge übertragen werden. Um zu einem vollen Verständnis der im auroral afterglow ablaufenden Vorgänge gelangen zu können, sind weitere experimentelle Arbeiten erforderlich, wie schon von CARIO und STILLE<sup>6</sup> vorgeschlagen worden ist. Insbesondere sind Messungen über das zeitliche Abklingen der Ladungsträgerkonzentrationen in Vorbereitung.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. G. CARIO und Herrn Professor Dr. U. STILLE, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die fördernde Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Der Research Corporation, New York, sei für die Unterstützung der Arbeiten besonders gedankt.

<sup>14</sup> KAPLAN, J.: Phys. Rev. (2) **55**, 598 (1939).

<sup>15</sup> ANDERSON, J.M., A.D. KAVADAS u. R.W. MCKAY: Proc. Phys. Soc. Lond. A **70**, 877 (1957). — ANDERSON, J.M.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **70**, 887 (1957).

From the Physics Department, Jadavpur University, Calcutta, India

## Bound states in quantum electrodynamics\*

By

T. C. ROY

(Received October 26, 1959)

Instead of going into the various methods of attack of the bound state problem in Quantum Electrodynamics and its various approximations we start with the breaking up of the Hamiltonian satisfying the physical requirements.

In computing the cross section of any process one talks of states in the infinite past and in infinite future. For describing these states where both free and bound particles are present it is natural to state the number of particles along with other things like total momentum, spin etc. Asymptotically one thus requires compatible variables including the number operator  $N$  and such an unperturbed Hamiltonian which can bind up particles if necessary. We therefore first make a certain gauge transformation following Schwinger in order eliminate the longitudinal field. Let  $\eta_\mu$  be a constant time like vector  $\eta_\mu^2 = -1$  and let

$$A_\mu = \eta_\mu \eta_\nu \frac{\partial A}{\partial \kappa_\nu} - \left( \frac{\partial}{\partial \kappa_\mu} + \eta_\mu \eta_\nu \frac{\partial}{\partial \kappa_\nu} \right) A' + a_\mu \quad (1)$$

with

$$\frac{\partial a_\mu}{\partial \kappa_\mu} = 0 \quad \text{and} \quad \eta_\mu a_\mu = 0.$$

We then get after making a certain contact transformation the following expression for the total Hamiltonian density of the field as,

$$\left. \begin{aligned} H_T(\kappa) &= H_{\text{el}}(\kappa) + H_{\text{ph}}(\kappa) + \dot{j}_\mu a_\mu + \\ &+ \int \left( \frac{1}{2} \frac{\partial D(\kappa - \kappa')}{\partial \kappa_\mu} + \eta_\mu \eta_\nu \frac{\partial}{\partial \kappa_\nu} D(\kappa - \kappa') \right) j_\nu(\kappa) j_\lambda(\kappa') d\sigma'_\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Hence the total Hamiltonian,

$$\left. \begin{aligned} H_T &= H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + \int \dot{j}_\mu a_\mu + \frac{1}{8\pi} \int \frac{\varrho(\kappa) \varrho(\kappa')}{|\kappa - \kappa'|} d^3\kappa d^3\kappa' \\ &\equiv H_0 + H_1, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

say where,

$$H_0 = H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + U \quad (4)$$

and

$$H_1 = \int \dot{j}_\mu a_\mu + V. \quad (5)$$

\* Eine ausführliche Darstellung wird im Indian Journal of Physics erscheinen.

To explain  $U$  and  $V$  let us write the  $\psi(\kappa)$ 's in terms of a complete set of  $u_k(\kappa)$  and  $v_k(\kappa)$ , the free particle solution for the positive and negative energy states. We suppress the spin indices to avoid complication, thus

$$\psi(\kappa) = \sum a_k u_k + \sum b_k^+ v_k \quad (6)$$

with  $a_k$  and  $b_k$   $a_s$  the annihilation operators of electron and positron as usual. The use of integrals instead of series make no difference, we substitute (6) in (3) and work out the last term. From the types of terms which occur there we choose the following three types the sum of which is called  $U$ .

$$U = c_{ijst}^{(1)} a_i^+ a_s^+ a_j a_t + c_{ijst}^{(2)} b_i^+ a_s^+ a_j b_t + c_{ijst}^{(3)} b_i^+ b_s^+ b_j b_t \quad (7)$$

where the  $c$ 's are the  $c$ -number coefficients. The rest of the terms constitute  $V$  in (5). Under these circumstances we have  $H_0$  and  $N$  commuting and thus one can define the vacuum state vector as

$$N|V\rangle = 0. \quad (8)$$

To explain the state of affairs let us introduce the usual wave function of two electrons, say as

$$\varphi(\kappa\kappa') = \langle V|\psi(\kappa)\psi(\kappa')\Psi\rangle \quad (9)$$

then

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = H_D + \frac{e^2}{|\kappa - \kappa'|} \varphi, \quad (10)$$

where  $H_D$  is the Dirac Hamiltonian in the configuration space of two electrons.

Eq. (10) is the usual equation of old Quantum mechanics. Let the solution of (10) be obtained and

$$\varphi(\kappa\kappa') \equiv \int g(kk') u_k(\kappa) u_{k'}(\kappa') dk dk'. \quad (11)$$

Further since  $\Psi$  is an eigen vector of  $N$  we must have

$$\Psi = \int \chi(kk') a_k^+ a_{k'}^+ |V\rangle \quad (12)$$

and thus (9) and (11) gives

$$\Psi = \int g(kk') a_k^+ a_{k'}^+ |V\rangle \quad (13)$$

A solution of (10) for the stationary state can thus give us the value of the energy and the state vector which we should now call  $\Psi_0$  in view of the fact that we have so long used  $H_0$  and not  $H_T$ . If however we have three particles two of which are bound and the third is free, then from a similar calculation one obtains,

$$\varphi(\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3) = \varphi(\kappa_1 \kappa_2) u_k(\kappa_3). \quad (14)$$



Therefore  $g(k)$  now is of the form

$$g(k_1 k_2 k_3) = \chi(k_1 k_2) \delta(k - k_3). \quad (15)$$

Strictly speaking  $u_k$  as such does not occur in (14) but for the consideration of asymptotic form this is enough. This idea can be easily generalised for the various types of binding amongst larger number of particles for forming the state vector  $\Psi_0$ . One point which should be noted here is that even when we have not taken  $H_1$  into account we can have scattering of particles by themselves purely by their coulomb fields; one cannot however have any sort of creation or annihilation. Moreover for any positron the corresponding charge conjugate  $\psi(\kappa)$  is used in (9) and the corresponding  $b$  instead of  $a$  is used in (13).

One can thus work out to the first ( $H_0$ ) approximation the bound state vectors (as well as unbound)  $\Psi$  using the solutions of the old fashioned equations similar to (10). To work out  $\Psi(\infty)$  we use  $S$  with  $H_1$  in (5) where

$$S = 1 + \left(\frac{-i}{\hbar c}\right) \int H_1 dt_1 + \dots, \text{ etc.} \quad (16)$$

Thus the matrix element for any process (including bound state like positronium etc) i.e. the transition from the state  $\Psi_i$  at  $t = -\infty$  to the state  $\Psi_f$  at  $t = +\infty$  is given, as usual by,

$$\langle \Psi_f | S | \Psi_i \rangle. \quad (17)$$

The only thing is that  $\Psi_i$  and  $\Psi_f$  are obtained in a manner similar to (13). Needless to mention that the photon numbers are treated in the same way as in the free-free transition case.

In conclusion we say that the method iterated above first breaks up the Hamiltonian in such a manner that even with the unperturbed part it is possible to bind up particles and yet the physical vacuum can be visualised as a zero particle state instead of a cumbersome definition of vacuum. It is for this reason that one can talk of states containing definite number of particles. For the case of covariant formalism, instead of (9) we shall have,

$$\varphi(\kappa \kappa') = \langle V \varepsilon(\kappa \kappa') P[\psi(\kappa) \psi(\kappa')] \Psi \rangle \quad (18)$$

where  $\kappa$  and  $\kappa'$  are four vectors,  $P$  stands for the  $P$  bracket and  $\varepsilon$  has its usual meaning with values either  $+1$  or  $-1$ . With this wave function for example one gets instead of (10) the equation of DIRAC-FOCK and PODOLSKY in the multiple-time formalism.

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart

## Dosis und Dosismessung bei ionisierenden Strahlungen

Von

R. GLOCKER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. August 1959)

Der auf dem Boden der Medizin entstandene Begriff Strahlendosis findet in zunehmendem Maße Eingang in den physikalischen Sprachgebrauch. Damit entsteht das Bedürfnis nach einer mathematischen Form der Dosisdefinition, um die für physikalische Größen notwendige Exaktheit zu erreichen. — Unterscheidung zwischen differentieller und mittlerer Dosis — Nachweis, daß auch bei der differentiellen Dosis eine allgemein angebbare Beziehung zwischen der Dosis im Meßkörper und der im Objekt nur in zwei Fällen (Elektronengleichgewicht oder Bragg-Gray-Prinzip) existiert.

Zur Berücksichtigung von örtlichen Verschiedenheiten der Dosis<sup>1</sup> in dem betrachteten Volumen mit der Masse  $m$  wurde für Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen, sowie für ionisierende Korpuskularstrahlen vorgeschlagen<sup>2</sup>, die Dosis — dort „Energiedosis“ genannt — zu definieren durch den Differentialquotienten<sup>3</sup>

$$D' = \frac{dE}{dm}. \quad (1)$$

$dE$  ist die in einem Volumelement der Masse  $dm$  abgegebene und dort wirksame Energie\*.  $D'$  wird im folgenden „differentielle“ Dosis genannt.

---

\* Die gedankliche Schwierigkeit, daß für  $\Delta m \rightarrow 0$  die Abmessungen eines Ionisationsraumes schließlich kleiner werden als die Ionenabstände, ist wohl kaum von praktischer Bedeutung.

<sup>1</sup> Die Internationale Kommission für radiologische Einheiten (ICRU) hat die Dosis — dort „absorbierte Dosis“ genannt — nur mit Worten definiert: „Absorbed dose of any ionizing radiation is the energy imparted to matter by ionizing particles per unit mass of irradiated material at the place of interest.“ — Handbook Nr. 62 des Nat. Bur. Stand. Washington 1957. Es wäre besser durch den Vorsatz „spezifisch“ oder „reduziert“ eine klare Unterscheidung zu treffen gegen die „Integraldosis“, welche die gesamte in dem betreffenden Bereich abgegebene Strahlungsenergie bedeutet. Vgl. POHL, R.W.: Naturwiss. **38**, 147 (1951); Strahlentherapie **107**, 1 (1958).

<sup>2</sup> Vornorm DIN 6809 (1958); vgl. FRÄNZ, H., u. W. HÜBNER: Strahlentherapie **102**, 590 (1957).

<sup>3</sup> Es ist in weiten Kreisen unbekannt, daß schon 1913 TH. CHRISTEN (Messung und Dosierung von Röntgenstrahlen, Gräfe und Sillem, Hamburg, S. 70) die Dosis durch einen Differentialquotienten definiert hat; im Nenner stand das Volumelement  $dv$  statt des Massenelementes  $dm$ .

In der Dosimetrie ist häufig die Dosis in einem Körper von endlicher Ausdehnung von Interesse, z.B. in einer chemischen Lösung oder in einem mit radioaktivem Stoff gefüllten Raum. Hier handelt es sich um einen Mittelwert der Dosis

$$\bar{D} = \frac{E}{m}. \quad (2)$$

$E$  ist die gesamte in der Masse  $m$  abgegebene Strahlungsenergie. Zwischen der mittleren Dosis und der differentiellen Dosis besteht die Beziehung

$$\bar{D} = \frac{\int_0^m D' dm}{\int_0^m dm} = \frac{\int_0^m \frac{dE}{dm} dm}{\int_0^m dm} = \frac{E}{m}. \quad (3)$$

Das Integral im Zähler stellt die „Integraldosis“ dar.

Eine strenge Beschränkung des Dosisbegriffes auf die Definition durch die Gl. (1) hätte zur Folge, daß die an Körpern endlicher Ausdehnung vorgenommenen Messungen der mittleren Dosis nicht mehr als Dosismessungen bezeichnet werden dürften.

Es ist daher zweckmäßig, die Dosis  $D$  bei ionisierenden Strahlungen durch eine Größengleichung\* zu definieren und zwar so:

$$D = \frac{E}{m}. \quad (4)$$

$E$  ist die gesamte im ganzen Volumen mit der Masse  $m$  abgegebene und dort wirksame Strahlungsenergie. Da die Gl. (4) keine Aussage über die Größe des betrachteten Bereiches enthält, umfaßt sie sowohl die „mittlere“ als auch die „differentielle“ Dosis.

Jede Art von Dosismessung hat zur Voraussetzung, daß in der Beziehung zwischen der im Meßkörper bestimmten Dosis und der gesuchten Dosis in einem anderen, an den Ort des Meßkörpers gebrachten Stoff nur allgemein angebbare physikalische Größen auftreten. Von den speziellen Meßbedingungen abhängige Größen, wie z.B. Quotienten aus Schichtdicken und Reichweiten der Korpuskeln, dürfen nicht vorkommen.

Für seitlich unendlich ausgedehnte Schichten von endlicher Dicke wurde für Röntgenstrahlen<sup>4</sup> nachgewiesen, daß es nur zwei solche Fälle gibt, nämlich:

1. Die aus dem Meßraum abströmende Sekundärelektronenenergie wird kompensiert durch die von außen einströmende (Zustand des Elektronengleichgewichtes).

\* Ebenso wäre bei der Definition der Ionendosis (Vornorm DIN 6809) bei Luftionisationsmessungen zu verfahren.

<sup>4</sup> GLOCKER, R.: Z. Physik **143**, 191 (1955); **152**, 521 (1958). — Fortschr. Geb. Röntgenstr. **90**, 1 (1959). — GLOCKER, R., u. D. MESSNER: Z. Physik **152**, 538 (1958).

2. Die in der Umgebung des Meßraumes erzeugten Sekundärelektronen sind allein maßgebend für das Meßergebnis (Bragg-Gray-Prinzip).

Beim Übergang von Schichten zu Körpern beliebiger Form erhöht sich die Zahl der Fälle nicht, ebensowenig bei einem Ersatz des linearen Reichweitengesetztes durch ein komplizierteres.

Es entsteht nun die Frage, in welchen Fällen allgemein angebbare Beziehungen zwischen der Dosis im Meßkörper und der im Objekt vorhanden sind, wenn von der differentiellen Dosis statt von der mittleren Dosis ausgegangen wird.

Der Berechnung wird, wie früher, das Schichtenmodell zugrunde gelegt (Fig. 1). Es wird vorausgesetzt, daß die Schwächung der senkrecht auftreffenden Röntgenstrahlen durch das erste Glied der Potenzreihe angenähert werden kann. Die Reichweite der Sekundärelektronen wird proportional zu ihrer Energie angesetzt unter Vernachlässigung der Streuung. Der Emissionswinkel gegenüber der Primärstrahlrichtung wird in der früher<sup>5</sup> angegebenen Weise berücksichtigt.

Die auf  $1 \text{ cm}^2$  auftreffende Röntgenenergie  $E_0$  erzeugt in einer Schicht der Dicke  $a_1$  und der Oberfläche  $F_1$  eine Sekundärelektronen-Energie

$$E_z = E_0 k_1 F_1 a_1. \quad (5)$$

Bei Röntgenstrahlen bedeutet  $k_1$  die Summe der Koeffizienten für Photoabsorption, Compton-Absorption und Paarbildung (nach Abzug der Ruheenergie). Besteht das Primärstrahlenbündel aus schnellen Elektronenstrahlen, so ist zu schreiben

$$k_1 E_0 = n_1 \left( \frac{\Delta E}{\Delta x} \right)_1. \quad (6)$$

Dabei bedeutet  $n_1$  die Zahl der auf  $1 \text{ cm}^2$  senkrecht auftreffenden Primärelektronen;  $(\Delta E/\Delta x)_1$  ist das Bremsvermögen des Stoffes unter Berücksichtigung der Polarisationskorrektion.

Vor der Meßschicht  $a_1$  (Fig. 1) befindet sich die meist aus einem anderen Stoff bestehende Vorschaltsschicht  $H_0$ . Die hinsichtlich der Reichweiten im Meßstoff entsprechende Dicke  $H$  errechnet sich aus

$$\frac{H}{H_0} = \frac{R_1}{R}. \quad (7)$$

$R_1$  bzw.  $R$  ist die Reichweite der Sekundärelektronen in der Meß- bzw. Vorschaltsschicht.

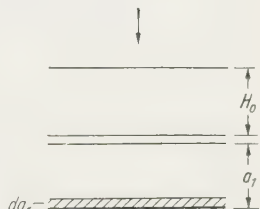


Fig. 1. Meßanordnung

<sup>5</sup> GLOCKER, R.: Z. Physik **136**, 352 (1953).

In einer Schicht  $da_1$  in der Tiefe  $a_1$  unter der Oberfläche wird eine Energie  $dE_1$  abgegeben \*

$$dE_1 = \frac{da_1}{R_1} [k_1 a_1 F_1 E_0 + k H F_1 E_0]. \quad (8)$$

Die beiden Terme in der Klammer bedeuten die in der Schicht  $a_1$  und in der Schicht  $H$  erzeugten Elektronenenergien. Es ist vorausgesetzt  $(a_1 + H) < R_1$  und  $a_1 < R_1$ . Der Ausdruck  $da_1/R_1$  stellt den innerhalb  $da_1$  abgegebenen Bruchteil der Energie dar \*\*.

Die Masse  $dm_1$  der Schicht  $da_1$  und der Fläche  $F_1$  eines Stoffes der Dichte  $\varrho_1$  ist

$$dm_1 = \varrho_1 F_1 da_1. \quad (9)$$

Aus Gl. (1), (8) und (9) ergibt sich die differentielle Dosis

$$D'_1 = \frac{E_0}{\varrho_1 R_1} [k_1 a_1 + k H]. \quad (10)$$

Die mittlere Dosis in der Schicht  $a_1$  ist nach Gl. (3)

$$\bar{D}_1 = \frac{E_0}{\varrho_1 R_1} \left[ \frac{k_1 a_1}{2} + k H \right]. \quad (11)$$

Die Buchstaben ohne Index beziehen sich auf die Vorschaltsschicht.

Ersetzt man die Meßschicht  $a_1$  durch die Objektschicht  $a_2$ , in der die Dosis bestimmt werden soll, so hat man zur Beurteilung der Übertragbarkeit des Meßergebnisses auf das Objekt folgende zwei Gleichungen zu diskutieren:

$$\frac{D'_1}{D'_2} = \frac{\varrho_2 R_2 (k_1 a_1 + k H)}{\varrho_1 R_1 (k_2 a_2 + k H)}, \quad (12)$$

$$\frac{\bar{D}_1}{\bar{D}_2} = \frac{\varrho_2 R_2 (k_1 a_1 + 2k H)}{\varrho_1 R_1 (k_2 a_2 + 2k H)}. \quad (13)$$

Zunächst sei der Spezialfall  $H=0$  betrachtet. Das Meßresultat ist nur bedingt durch die Elektronenemission in der Schicht  $a_1$  bzw.  $a_2$  selbst. Dann ergibt sich aus den beiden Gln. (12) und (13) derselbe Ausdruck

$$\frac{D'_1}{D'_2} = \frac{\bar{D}_1}{\bar{D}_2} = \frac{k_1 a_1}{\varrho_1 R_1} \cdot \frac{\varrho_2 R_2}{k_2 a_2}. \quad (14)$$

Er enthält die Quotienten  $a_1/R_1$  und  $a_2/R_2$ , also Größen, die von den speziellen Meßbedingungen abhängen. Es gibt keine allgemein angebbare Beziehung zwischen der gemessenen Dosis (Index 1) und der gesuchten (Index 2).

\* Bei Gültigkeit des linearen Reichweitegesetzes ist der Energieverlust pro Wegeinheit an allen Punkten der Bahn gleichgroß.

\*\* Die Berücksichtigung der in der Schicht  $da_1$  selbst entstehenden Elektronenenergie ergibt nach Abzug des Verlustes ein Glied mit  $(da_1)^2$ , das gegenüber  $da_1$  vernachlässigt werden kann.



Ein weiterer Spezialfall der Gl. (12) wird durch den Grenzübergang  $\lim a_1 \rightarrow 0$  und  $\lim a_2 \rightarrow 0$  erhalten. Dann ist

$$\frac{D'_1}{D'_2} = \frac{\varrho_2 R_2}{\varrho_1 R_1} = \phi. \quad (15)$$

$\phi$  ist das Verhältnis des Massenbremsvermögens der Stoffe 1 und 2. Die Gl. (15) ist eine allgemeine angebbare Beziehung zwischen  $D'_1$  und  $D'_2$ ; sie stellt das Bragg-Graysche Prinzip dar, bei dem eine dünne Schicht als eine Art „Meßsonde“ dient. Diese Schicht muß so dünn sein, daß der ursprüngliche Korpuskularfluß nicht gestört wird und daß die in ihr selbst entstehende Korpuskularemission vernachlässigbar ist. Um eine Anschauung davon zu geben, wann eine Schicht als hinreichend dünn

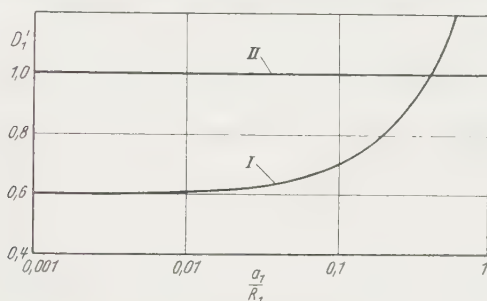


Fig. 2. Die differentielle Dosis als Funktion des Quotienten Schichtdicke zu Reichweite. *I* Bragg-Gray-Fall; *II* Elektronengleichgewicht

angesehen werden kann, ist in Fig. 2 (Kurve *I*)  $D'_1$  in Abhängigkeit von  $a_1/R_1$  für ein Beispiel nach Gl. (10) aufgetragen\*; dabei ist

$$\frac{E_0 k_1}{\varrho_1} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{kH}{k_1 R_1} = 0,6 \quad (16)$$

gesetzt. Bei Dicken von  $1/100$  der Reichweite beträgt die Abweichung von dem Grenzwert nur etwa 1%. Die Definition der differentiellen Dosis ist zugeschnitten auf Dosismessungen auf Grund des Bragg-Grayschen Prinzipes. Es wäre aber ein Irrtum, aus der Tatsache, daß hier die Beziehung zwischen gemessener und gesuchter Dosis allgemein angebbar ist, den Schluß zu ziehen, daß dies immer für differentielle Dosen zutreffen werde. Den Gegenbeweis erbringt das in Gl. (14) enthaltene Beispiel, bei dem nur die Elektronen der Meß- bzw. Objektschicht wirksam sind. Das Fehlen von speziellen Parametern, wie z. B.  $a_1/R_1$  usf. in der Bragg-Gray-Gleichung ist dadurch bedingt, daß der Meßeffect nur von Elektronen der Umgebung herrührt und nicht dadurch, daß in unendlich dünnen Bereichen gemessen wird.

\* Die Kurve hat physikalische Gültigkeit nur für den Bereich

$$\frac{a_1}{R_1} < \left(1 - 0,6 \frac{K_1}{K}\right).$$

Die Verhältnisse bei Elektronengleichgewicht sind leicht zu übersehen. Unabhängig von der Form des Körpers ist immer die wirksame Elektronenenergie gleich der erzeugten. Hieraus folgt

$$\frac{D'_1}{D'_2} = \frac{\bar{D}_1}{\bar{D}_2} = \frac{k_1 \varrho_2}{\varrho_1 k_2}. \quad (17)$$

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit von  $D'_1$  von  $a_1/R_1$  dargestellt durch eine Gerade mit der Ordinate 1. Dabei ist wieder  $E_0 k_1/\varrho_1 = 1$  gesetzt. Es gibt noch einen anderen Fall, bei dem Elektronengleichgewicht nicht streng, aber mit guter Annäherung erreicht ist. Die Elektronenemission des Meßraumes bzw. des Objektes ist verschieden von der der Umgebung; die linearen Dimensionen sind sehr viel größer als die Reichweiten. Nur in einer dünnen Grenzzone ist keine Kompensation vorhanden. Die mittleren Dosen ergeben sich näherungsweise aus Gl. (17). Für die differentiellen Dosen gilt Gl. (17) nur für die Bereiche, welche nicht der Grenzzone angehören.

Eine Durchrechnung sämtlicher Kombinationen<sup>6</sup>  $a_1 < R_1$ ,  $a_1 > R_1$ ,  $H < R$  usf. führt zu der Feststellung, daß außer den besprochenen Fällen des Elektronengleichgewichtes und des Bragg-Grayschen Prinzipes keine weiteren existieren, bei denen die differentiellen Dosen im Meßkörper und im Objekt durch eine allgemein angebbare Beziehung verknüpft sind. Die mittlere Dosis und die differentielle Dosis verhalten sich also in dieser Hinsicht gleich.

<sup>6</sup> GLOCKER, R.: Z. Physik **152**, 534 (1958), Tab. 4.

From the Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, U.S.A., and the Gordon McKay Laboratory of Applied Science, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

## Pressure dependence of the resistivity of zinc oxide

By

A. R. HUTSON, WILLIAM PAUL, WEBSTER HOWARD  
and R. B. ZETTERSTROM

With 1 Figure in the Text

(Received October 12, 1959)

The change of resistivity of *n*-type ZnO with hydrostatic pressure has been found to be  $2.2 \times 10^{-6} / \text{kg cm}^{-2}$  and is nearly linear for pressures up to 28000 kg/cm<sup>2</sup>. This result can be shown to be incompatible with a simple model of electron mobility which assumes that the scattering due to acoustic modes arises from a deformation potential associated with lattice dilatation.

### I. Introduction

Measurements of the properties of semiconducting crystals subjected to large hydrostatic pressure can provide some knowledge of how the electron energy bands shift relative to one another as the crystal lattice spacings are decreased. In fortunate circumstances, these shifts may be correlated with other properties such as the deformation potential giving rise to the scattering of conduction electrons or holes by long-wavelength acoustical vibrations.

The results of experiments performed on germanium are illustrative of the effect of pressure on a semiconducting material. The energy gap increase of about  $5 \times 10^{-6} \text{ eV/kgcm}^{-2}$ \* up to pressures of  $10^4 \text{ kg/cm}^2$  can be observed both optically<sup>1</sup> and through the decrease of intrinsic conductivity<sup>2</sup>. Above  $10^4 \text{ kg/cm}^2$  the resistivity of *n*-type Ge increases rapidly and non-linearly. BROOKS and PAUL<sup>3</sup> ascribed this effect to increased intervalley scattering of the electrons between (111) and (100) minima of the conduction band. The (111) minima are presumed to move up in energy with decreasing lattice constant while the (100) minima remain nearly stationary. That this effect is indeed due to a decrease in mobility has been shown by SMITH<sup>4</sup> who found that drift

\*  $1 \text{ atm} = 1.033 \text{ kg/cm}^2$ .

<sup>1</sup> PAUL, W., and D. M. WARSCHAUER: J. Phys. Chem. Solids **5**, 89 (1958).

<sup>2</sup> PAUL, W., and H. BROOKS: Phys. Rev. **94**, 1128 (1954).

<sup>3</sup> BROOKS, H., and W. PAUL: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **1**, 48 (1956).

<sup>4</sup> SMITH, A. C.: Tech. Rept. No. HP-2, Gordon McKay Laboratory of Applied Science, Harvard University.

mobility decreased nonlinearly to about 30% of its atmospheric pressure value in applying 28 000 kg/cm<sup>2</sup>. The maximum in resistivity at 45 000 kg/cm<sup>2</sup> observed by BRIDGMAN<sup>5</sup> presumably occurs where (111) and (100) minima have about the same energy. For *n*-type silicon and for *p*-type germanium and silicon nearly linear changes of resistivity of much smaller magnitude (5 to 10% at 28 000 kg/cm<sup>2</sup>) are observed<sup>4</sup>.

The shape of the conduction band of zinc oxide has not yet been established, however, inferences drawn from the results of electron transport and optical experiment seemed to warrant an exploratory experiment on the pressure dependence of resistivity. A 12-valley conduction band has been suggested by HUTSON<sup>6</sup> based on the failure of the longitudinal magneto-resistance to vanish for current along the hexagonal axis. The inertial effective mass of the conduction electrons appears to be quite small ( $m^{(l)} \approx 0.07 m$ ) as obtained from the saturation of the phonon-drag effect<sup>6</sup> and from COLLINS' <sup>7</sup> measurements of the free-carrier contribution to infra-red reflectivity. With this small effective mass, the amount of acoustical-mode, intra-valley scattering is surprisingly large. In reference [6] the lattice scattering mobility is analyzed as being controlled by a mixture of acoustical-mode and optical-mode scattering where the acoustical-mode scattering (proportional to  $T^{-\frac{3}{2}}$ ) makes the largest contribution. The mobility which one would have for acoustical-mode scattering alone is:

$$\mu_a = 1.3 \times 10^6 T^{-\frac{3}{2}}$$

according to this fit of the Hall data. It could not be much higher and still account for the phonon-drag observed at 60° K (see ref. <sup>6</sup>).

One can make a crude estimate of the deformation potential giving rise to this value of  $\mu_a$ , assuming that each valley is isotropic with an effective mass of 0.07 *m*, from the formula of BARDEEN and SHOCKLEY<sup>8</sup>

$$E_1 = 3.2 \times 10^{-5} \frac{C_{11} (m/m^*)^{\frac{5}{2}}}{\mu_a T^{\frac{3}{2}}}.$$

If  $C_{11}$ , the average elastic constant for a longitudinal strain, is estimated as 10<sup>12</sup> dynes/cm<sup>2</sup>, we obtain a deformation potential of  $E_1 = 135$  ev. This is about an order of magnitude greater than the values for silicon and germanium. It would appear that either the energy of our conduction band minima changes very fast with dilatation or the coupling between electrons and acoustic phonons involves a mechanism other than a deformation potential associated with dilatation.

<sup>5</sup> BRIDGMAN, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **79**, 125 (1951).

<sup>6</sup> HUTSON, A. R.: J. Phys. Chem. Solids **8**, 467 (1959).

<sup>7</sup> COLLINS, R. J., and D. A. KLEINMAN: Submitted to J. Phys. Chem. Solids.

<sup>8</sup> BARDEEN, J., and W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **80**, 72 (1950).

Measurements of the shift of the optical absorption edge with pressure have been reported for ZnO by EDWARDS, SLYKHOUSE, and DRICKAMER<sup>9</sup> who simply watched the blue shift of the wavelength for which the absorption constant was  $60\text{ cm}^{-1}$ . They observed a slope changing from  $6 \times 10^{-7}$  to  $19 \times 10^{-7}\text{ eV/atm.}$  from 1 to  $10^5$  atmospheres. This would imply a change of the optical energy gap of the order of only 1 eV/unit dilatation for a guessed compressibility of  $10^{-6}\text{ atm.}^{-1}$ \*. However, from the exciton studies of THOMAS and HOPFIELD<sup>10</sup> the optical edge in ZnO appears to be determined by transitions occurring at  $k=0$  in the Brillouin Zone. It, therefore, seemed possible that conduction band valleys lying less than a tenth of an electron volt below the band energy at  $k=0$  might move rapidly upwards in energy with pressure. This behavior would presumably not affect the optical absorption which would continue to involve transitions at  $k=0$ , but would have a pronounced effect upon mobility as electrons started to scatter into the presumed minimum at  $k=0$  from the valleys at  $k \neq 0$ . The expected effect upon mobility would be similar to that observed in *n*-type germanium.

## II. The experiment

A single crystal needle of ZnO, 0.25 mm in diameter and 5 mm long, with an as-grown, roomtemperature conductivity of  $0.17\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  was doped with interstitial zinc to a room-temperature conductivity of  $1.0\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ . Hall effect and conductivity data taken between  $77^\circ\text{ K}$  and  $300^\circ\text{ K}$  showed that the sample had normal zinc-doped behavior<sup>11</sup> with a concentration of  $4.0 \times 10^{16}$  donors which are 95% ionized at  $300^\circ\text{ K}$ . Four electrical leads of 0.004 cm copper wire were attached to the sample, using air-drying silver paste for the current leads (outer pair) and drops of liquid gallium metal for the potential probes. The sample was mechanically supported only by these flexible leads in a sample holder designed for the inner chamber of one of the Harvard high pressure bombs.

The high pressure apparatus capable of attaining  $30000\text{ kg/cm}^2$  with a working fluid of pentane and isopentane is described in reference<sup>4</sup>. The pressure was measured with a calibrated manganin wire resistance gauge.

---

\* Estimated from the elastic constants of cubic ZnS, and probably correct to within a factor of two.

<sup>9</sup> EDWARDS, A.L., T.E. SLYKHOUSE and H.G. DRICKAMER: *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 140 (1959).

<sup>10</sup> THOMAS, D.G., and J.J. HOPFIELD: *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II* **4**, 154 (1959).

<sup>11</sup> HUTSON, A.R.: *Phys. Rev.* **108**, 222 (1957).



The results of the experiment are shown in Fig. 1 as probe voltage vs pressure for a constant sample current of  $24\text{ }\mu\text{amps}$ . The probe voltage was monitored after each change of pressure and the final reading was obtained after thermal transients had decayed. Data were obtained for both increasing and decreasing pressure.

Except for the change of resistance upon first pressurizing the sample, which can probably be ascribed to a change of temperature, the variation of resistivity of ZnO with pressure appears to be small and nearly linear. It amounts to a proportional increase of resistance of  $2.2 \times 10^{-6}$  per  $\text{kgcm}^{-2}$ , for a total increase of about 6% at  $28000\text{ kg/cm}^2$ .

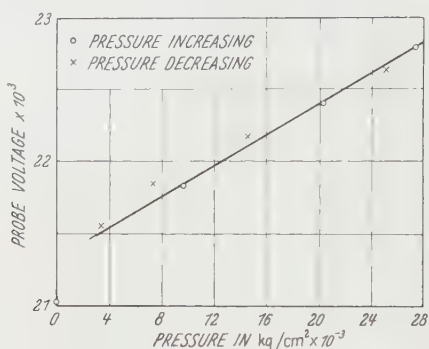


Fig. 1. Relative resistivity of ZnO (probe voltage for constant current) as a function of hydrostatic pressure

### Conclusion

The maximum strain produced by application of pressure in this experiment is estimated, from the guessed compressibility of  $10^{-6}\text{ atm}^{-1}$  to be a proportional decrease in volume of about  $3 \times 10^{-2}$ . If the conduction band valleys in which electron transport is assumed to occur are characterized by a deformation potential  $E_1 = 135\text{ eV}$ , one would have expected a change of valley energy of nearly 4 eV. The observations of the energy-shift of optical absorption with pressure<sup>9</sup> appears to rule out a *decrease* in valley energy with compression. On the other hand, if the valley energy is assumed to *increase* with compression one would have expected a considerable decrease in mobility as the valley energy became comparable with the energy at  $k=0$ .

The results of this pressure experiment appear to be incompatible with a deformation potential of 135 eV and suggest that the coupling between the electrons and the long-wavelength acoustical phonons does not take place through a deformation potential associated with dilatation.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Polarization of Conversion Electrons following Beta Decay

By

H. R. LEWIS and J. R. ALBERS\*

With 2 Figures in the Text

(Received November 24, 1959)

Es werden Formeln für die zum Teil transversale Polarisation des nach einem  $\beta$ -Zerfall emittierten Konversionselektrons in Abhängigkeit vom Winkel zwischen  $\beta$ -Teilchen und Konversionselektron abgeleitet. Die Abhängigkeit der Komponenten der Polarisation vom Konversionsprozeß ist durch Radialintegrale und spinabhängige Faktoren ausgedrückt. Diese Faktoren sind für erlaubten  $\beta$ -Zerfall und  $K$ - und  $L$ -Konversion als Funktion der Multipolordnung des Konversionselektrons tabelliert.

Among the heavier nuclei, gamma transitions are frequently found which are of such low energy that polarization measurements on the gamma ray are very difficult. Often however, these gamma rays are strongly converted, and it sometimes would be easier to measure a transverse polarization of the conversion electron than to measure the corresponding gamma polarization. This situation has motivated considerations of the polarization of internal conversion electrons emitted from atoms whose nuclei are the polarized daughter nuclei from a preceding  $\beta$ -decay<sup>1-7</sup>. Recently BECKER and ROSE<sup>6</sup> have given a detailed discussion of the polarization of  $K$  shell electrons, including numerical results based on previously published tables of radial integrals for  $K$  conversion<sup>8</sup>. GESHKENBEIN<sup>5</sup>, improving the previous work of BERESTETSKII and RUDIK<sup>3</sup>, has published results for pure multipole conversion following an allowed  $\beta$ -decay. For the case of conversion from the  $K$  shell and from the first two subshells of the  $L$  shell, he evaluated the numerical

---

\* Present address: University of Washington, Department of Physics; Seattle, Washington; USA.

<sup>1</sup> TREIMAN, S. B.: Phys. Rev. **110**, 448 (1958).

<sup>2</sup> FRAUENFELDER, H., J. D. JACKSON and H. W. WYLD Jr.: Phys. Rev. **110**, 451 (1958).

<sup>3</sup> BERESTETSKII, V. B., and A. P. RUDIK: Soviet Phys. JETP **8**(35), 111 (1959).

<sup>4</sup> ROSE, M. E., and R. L. BECKER: Phys. Rev. Let. **1**, 116 (1958).

<sup>5</sup> GESHKENBEIN, B. V.: Soviet Phys. JETP **8**(35), 865 (1959).

<sup>6</sup> BECKER, R. L., and M. E. ROSE: Nuovo Cim. **13**, 1182 (1959).

<sup>7</sup> YOUNG, ROBERT C.: Phys. Rev. **115**, 577 (1959).

<sup>8</sup> ROSE, M. E.: Internal Conversion Coefficients. Amsterdam: North-Holland Publishing Co. 1958.

coefficients which multiply the radial integrals. Two measurements of conversion electron polarization also have been reported<sup>9</sup>.

In the present paper, formulas for the polarization of conversion electrons in pure and mixed processes following an allowed or forbidden  $\beta$ -decay are given, and some numerical coefficients which appear are evaluated for the allowed case in terms of the multipole order of the conversion process.

### 1. Description of the Polarization

The process which we consider begins with the  $\beta$ -decay of an unpolarized nucleus which leaves the daughter nucleus in an excited state. The direction, but not the polarization, of the emitted  $\beta$ -particle is observed, and the neutrino is not observed.

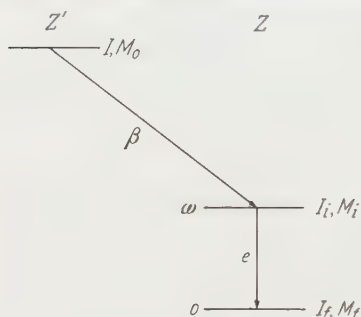


Fig. 1. Decay Scheme

The fact that the  $\beta$ -particle is detected in a particular direction means that the daughter nucleus is oriented and, because of parity non-conservation in the  $\beta$ -decay interaction, this orientation may even be a polarization. One consequence of polarization is that a conversion electron which is subsequently ejected may be partially polarized in the plane determined by the  $\beta$ -particle and conversion

electron momenta. The conversion electron also may be partially polarized perpendicular to this plane; for this effect, however, parity non-conservation in the  $\beta$ -decay process is not required.

A convenient way of calculating the conversion electron polarization is with the density matrix formalism. We first construct a density matrix  $\rho^\beta$  which describes the nucleus after the  $\beta$ -decay. From  $\rho^\beta$  another density matrix may be formed which describes the spin states of the ejected electron. We call this matrix  $\rho^S$  when it is expressed in the rest system of the nucleus, and  $\rho_R^S$  when it is expressed in the rest system of the electron. The polarization  $\vec{P}$  is the normalized trace of the product of  $\rho_R^S$  with the four dimensional Pauli spin matrix  $\vec{\sigma}_4$ :

$$\vec{P} = \text{Tr}(\rho_R^S \vec{\sigma}_4) / \text{Tr}(\rho_R^S). \quad (1)$$

Initially we have unpolarized nuclei of atomic number  $Z'$  in a state whose spin is  $I$ . (See Fig. 1.) The nuclei decay through  $\beta$ -emission to a state described by atomic number  $Z$  and spin  $I_i$ . The subsequent de-excitation of this level, by means of the ejection of an internal conversion

<sup>9</sup> LIUBIMOV, V. A., and M. E. VISHNEVSKII: Soviet Phys. JETP **8**(35), 1103 (1959). — ALBERGHINI, J. E., and R. M. STEFFEN: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **4**, No. 7 (1959).

electron, leaves the nucleus in a level whose spin is  $I_f$ . The magnetic quantum numbers corresponding to  $I$ ,  $I_i$  and  $I_f$  are respectively  $M_0$ ,  $M_i$  and  $M_f$ . The energy difference between the levels  $I_i$  and  $I_f$  is  $\omega$ .

In Fig. 2, the  $\beta$ -particle and electron momenta are drawn as heavy arrows labeled by  $\beta$  and  $e$  respectively.  $\theta$  is the angle between the two momenta. The coordinate system is chosen so that the electron momentum points in the positive  $z$  direction and the  $\beta$ -momentum lies in the positive  $x$  half of the  $x$ - $z$  plane. The electron polarization will be described with respect to this coordinate system. The  $z$  component of the polarization is the longitudinal polarization, and the two transverse components of the polarization are the  $x$  and  $y$  components.

The density matrix  $\varrho^\beta$  which describes the nuclear orientation in the intermediate state (the level with spin  $I_i$ ) is related to the  $\beta$ -decay interaction  $H^\beta$  through<sup>10</sup>

$$\left. \begin{aligned} \langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle \\ = \sum_{\substack{\nu \\ M_0, \sigma}} \langle I_i M_i \vec{p} \sigma | H^\beta | I M_0 \nu \rangle \times \\ \times \langle I_0 M_0 \nu | H^\beta | I_i M_i' \vec{p} \sigma \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

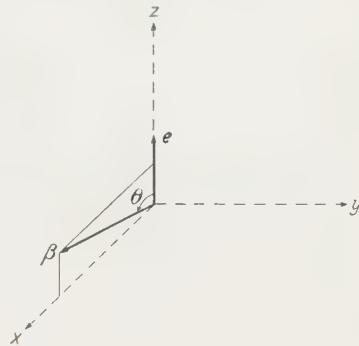


Fig. 2. Coordinate System

$\nu$  refers to the neutrino states,  $\vec{p}$  is the asymptotic  $\beta$ -particle momentum, and  $\sigma$  ( $= \pm \frac{1}{2}$ ) is the component of the  $\beta$ -particle spin along  $\vec{p}$ . (Units are chosen such that  $\hbar = c = 1$ .)

After the  $\beta$ -decay, the nucleus decays to the final state of spin  $I_f$ , as shown in Fig. 1, with simultaneous ejection of an internal conversion electron. The conversion electron is emitted in an energy eigenstate which, because of the screened Coulomb potential of the atom, is not a plane wave. Far from the atom, the wave function behaves like a plane wave of momentum  $\vec{k}$  plus an incoming spherical wave. For the case in which the projection of the electron spin along  $\vec{k}$  is  $\varepsilon$  ( $= \pm \frac{1}{2}$ ), we denote the plane wave part of the asymptotic form by  $u_e e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ .  $u_e$  is a four component spinor and  $\vec{r}$  is the position vector from the nucleus to the electron. The density matrix  $\varrho^S$ , which describes the spin states of the conversion electron, may be written as:

$$\left. \begin{aligned} \varrho^S = \sum_{\substack{M_f \\ M_i, M_i' \\ \varepsilon, \varepsilon' \\ e}} u_e \langle I_f M_f; \vec{k} \varepsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle \langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle \times \\ \times \langle I_i M_i'; e | H^{i.c.} | I_f M_f; \vec{k} \varepsilon' \rangle u_{e'}^\dagger. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

<sup>10</sup> ALDER, KURT, BERTHOLD STECH and AAGE WINTHER: Phys. Rev. **107**, 728 (1957).

The symbol  $\langle I_f M_f; \vec{k} \varepsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle$  is the internal conversion transition matrix element leading from the nuclear state  $I_i, M_i$  and the bound electron state (denoted by  $e$ ) to the nuclear state  $I_f, M_f$  and the positive energy electron state denoted by the numbers  $\vec{k}$  and  $\varepsilon$ . The sum over  $e$  means a sum over the unobserved magnetic quantum numbers of the bound electron.

For brevity we introduce the symbol  $C_{\varepsilon \varepsilon'}$  which is defined by

$$C_{\varepsilon \varepsilon'} = \sum_{\substack{M_f \\ M_i \\ e}} \langle I_f M_f; \vec{k} \varepsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle \langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle \times \left\{ \begin{array}{l} \times \langle I_i M_i'; e | H^{i.c.} | I_f M_f; \vec{k} \varepsilon' \rangle. \end{array} \right\} \quad (4)$$

Using this symbol we can write equation (3) as

$$\varrho^S = \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} C_{\varepsilon \varepsilon'} u_\varepsilon u_{\varepsilon'}^\dagger. \quad (5)$$

In order to calculate the polarization  $\vec{P}$  from equation (1), we transform  $\varrho^S$  to the rest system of the electron;  $\varrho^S$  so transformed we denote by  $\varrho_R^S$ . The transformation is performed with the spinor operator which transforms  $u_\varepsilon$  to the rest system. This operator,  $M$ , is:

$$M = \left[ 2 \left( 1 + \frac{m}{E} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{1 + \beta}{2} \right) \left( 1 + \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{k} + \beta m}{E} \right). \quad (6)$$

$m$  is the electronic mass and  $E = +\sqrt{m^2 + k^2}$ .  $\vec{\alpha}$  and  $\beta$  are the matrices

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}_2 \\ \vec{\sigma}_2 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

in which  $\vec{\sigma}_2$  is the two dimensional Pauli spin matrix. The operator  $M$  transforms  $\varrho^S$  into  $\varrho_R^S$  according to the equation

$$\varrho_R^S = M \varrho^S M^\dagger = \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} C_{\varepsilon \varepsilon'} M u_\varepsilon u_{\varepsilon'}^\dagger M^\dagger. \quad (7)$$

The explicit expression for  $\varrho_R^S$ , calculated from equations (6) and (7) in terms of the coordinate system shown in Fig. 2, is:

$$\varrho_R^S = \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} \frac{1}{4} C_{\varepsilon \varepsilon'} \left( \frac{1 + \beta}{2} \right) [2 \delta_{\varepsilon \varepsilon'} + \vec{\Pi}_{\varepsilon \varepsilon'} \cdot \vec{\sigma}_4] \left( \frac{1 + \beta}{2} \right), \quad (8)$$

in which

$$\vec{\Pi}_{\varepsilon \varepsilon'} = 2(1 - \delta_{\varepsilon \varepsilon'}) \vec{e}_x + 2i(\varepsilon - \varepsilon') \vec{e}_y + 2(\varepsilon + \varepsilon') \vec{e}_z, \quad (9)$$

and  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$ , and  $\vec{e}_z$  are respectively unit vectors in the positive  $x$ ,  $y$  and  $z$  directions.

The calculation of  $M u_\varepsilon u_{\varepsilon'}^\dagger M^\dagger$  to give equations (8) and (9) is carried out by using the fact that  $u_\varepsilon$  satisfies the equations

$$H u_\varepsilon = (\vec{\alpha} \cdot \vec{k} + \beta m) u_\varepsilon = E u_\varepsilon \quad (10)$$

and

$$\frac{\vec{\sigma}_4 \cdot \vec{k}}{2k} u_\varepsilon = \varepsilon u_\varepsilon. \quad (11)$$



Therefore  $u_\epsilon u_\epsilon^*$  may be written as

$$u_\epsilon u_\epsilon^* = \frac{\epsilon \epsilon'}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{H}{E} \right) \left( \frac{\vec{\sigma}_A \cdot \vec{k}}{k} + 2\epsilon \right) (1 + \beta \sigma_{Az}) \left( \frac{\vec{\sigma}_A \cdot \vec{k}}{k} + 2\epsilon' \right) \left( 1 + \frac{H}{E} \right) \right\}. \quad (12)$$

The conversion electron polarization  $\vec{P}$  is obtained in terms of the  $C_{\epsilon\epsilon'}$  by substituting equations (8) and (9) into equation (1). The result is:

$$\vec{P} = \frac{1}{C_0} (C_x \vec{e}_x + C_y \vec{e}_y + C_z \vec{e}_z) \quad (13)$$

in which

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + C_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}, & C_x &= C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} + C_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \\ C_z &= C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - C_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}, & C_y &= i(C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} - C_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

In the following section, the calculation of the numbers  $C_{\epsilon\epsilon'}$  is discussed. In Section 3 explicit formulas for  $\vec{P}$  are given.

## 2. Calculation of the $C_{\epsilon\epsilon'}$

The task of calculating the polarization  $\vec{P}$  has now been reduced [equation (13)] to calculating the numbers  $C_{\epsilon\epsilon'}$  which are defined by equation (4). First we discuss the  $\beta$ -decay density matrix elements,  $\langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle$ , and then the internal conversion transition matrix elements,  $\langle I_f M_f; k \epsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle$ .

We may use the results of ALDER, STECH and WINTHER<sup>10</sup> to obtain an explicit expression for  $\langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle$ , which is defined by equation 2. This matrix element equals the trace of equation (A.5) of reference 10 with respect to the  $\beta$ -particle polarization, summed over the magnetic quantum number of the initial nuclear state. The result is:

$$\langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle = \sum_k B_k (-1)^{I_i - M_i} \langle I_i M_i I_i, -M_i' | I_i I_i k, M_i - M_i' \rangle \times \left\{ \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{k, M_i - M_i}(\vartheta, 0) \right\} \quad (15)$$

The notation for the spherical harmonics,  $Y_{km}(\vartheta, 0)$ , and for the Clebsch-Gordan coefficients,  $(j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m)$ , is that used by EDMONDS<sup>11</sup>. The coefficients  $B_k$  are defined by

$$B_k = \sum_{L_0, L'_0} \frac{1}{4\pi^2} (2I+1) (2I_i+1)^{-\frac{1}{2}} b_k(L_0, L'_0) F_k(L_0, L'_0, I, I_i). \quad (16)$$

The numbers  $F_k(L_0, L'_0, I, I_i)$  are the  $F$ -coefficients which appear in gamma ray directional correlations and the functions  $b_k(L_0, L'_0)$  contain the  $\beta$ -decay parameters. The  $F$ -coefficients and the  $b_k(L_0, L'_0)$  are defined and partially tabulated in reference 10. For allowed transitions,  $k$  is restricted to the values 0 and 1.

An extensive numerical tabulation of the  $F$ -coefficients has been given by FERENTZ and ROSENZWEIG<sup>12</sup> for even  $k$ . In reference 10 a tabulation is given for  $k = 1, 2$ , and 3.

<sup>11</sup> EDMONDS, A. R.: Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton, New Jersey: Princeton University Press 1957.

<sup>12</sup> FERENTZ, M., and N. ROSENZWEIG: Argonne National Laboratory Report ANL-5324 (unpublished).

Functions  $b_{LL'}^{(k)}$ , which are closely related to the  $b_k(L, L')$  have been calculated for allowed and first forbidden transitions by MORITA and MORITA<sup>13,14</sup>.  $b_k(L, L')$  and  $b_{LL'}^{(k)}$  are related through

$$[b_k(L, L') + b_k(L', L)] (1 + \delta_{LL'})^{-1} = -\frac{1}{4} [(2L+1)(2L'+1)]^{-\frac{1}{2}} \times \left. \begin{aligned} &\langle L+1 L', -1 | L L' k 0 \rangle^{-1} b_{LL'}^{(k)} \quad (L \neq 0 \quad \text{and} \quad L' \neq 0) \end{aligned} \right\} \quad (17a)$$

and

$$[b_k(L, L') + b_k(L', L)] (1 + \delta_{LL'})^{-1} = \frac{1}{4} (-1)^{L+L'+k} \times \left. \begin{aligned} &\times [(2k+1)(2L+1)(2L'+1)]^{-\frac{1}{2}} b_{LL'}^{(k)} \quad (L=0 \quad \text{and/or} \quad L'=0). \end{aligned} \right\} \quad (17b)$$

Equation (17b) is obtained from (17a) by replacing

$$\begin{pmatrix} L & L' & k \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{L+L'} (2k+1)^{-\frac{1}{2}} \langle L+1 L', -1 | L L' k 0 \rangle$$

with  $(-1)^{k-1}$ . The same substitution is made in the definition of  $F_k(L, L', I, I_i)$  [equation (A.10) of reference 10] when  $L$  and/or  $L'$  equals 0.

In order to evaluate the internal conversion transition matrix elements,  $\langle I_f M_f; \vec{k} \epsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle$ , one must treat them in second order perturbation theory with respect to the photon field. After the photon intermediate state variables have been integrated out, the nuclear and electronic coordinates which remain appear in a very complicated form. However, we are calculating in the *point nucleus approximation*. In this approximation, the nuclear and electronic variables may be separated, so that the transition matrix element takes the form

$$\langle I_f M_f; \vec{k} \epsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle = \sum_{L, M, \lambda} \langle I_f M_f | Q_{LM}^{\lambda\dagger} | I_i M_i \rangle \langle \vec{k} \epsilon | B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) | e \rangle. \quad (18)$$

$\vec{r}$  is the position vector from the nucleus to the electron.  $L$  and  $M$  denote respectively the angular momentum and magnetic quantum numbers in the multipole expansion of the electromagnetic field which describe the nuclear transition between the levels  $I_i$  and  $I_f$ .  $\lambda$  distinguishes between the electric and magnetic multipoles ( $\lambda=0 \rightarrow$  magnetic,  $\lambda=1 \rightarrow$  electric). The matrix element  $\langle \vec{k} \epsilon | B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) | e \rangle$  involves an integration over the electronic coordinates only, while  $\langle I_f M_f | Q_{LM}^{\lambda\dagger} | I_i M_i \rangle$  contains only nuclear parameters.

A detailed derivation of equation (18) has been given by KRAMER<sup>15,16</sup>. Modifications due to nuclear structure effects have been discussed by GREEN and ROSE<sup>17</sup>.

<sup>13</sup> MORITA, M., and R. S. MORITA: Phys. Rev. **109**, 2048 (1958).

<sup>14</sup> MORITA, M., and R. S. MORITA: Phys. Rev. **107**, 1316 (1957).

<sup>15</sup> KRAMER, GUSTAV: Z. Physik **146**, 187 (1956).

<sup>16</sup> KRAMER, GUSTAV: Z. Physik **147**, 628 (1957).

<sup>17</sup> GREEN, T. A., and M. E. ROSE: Phys. Rev. **110**, 105 (1958).

The nuclear matrix element,  $\langle I_f M_f | Q_{LM}^{\lambda\dagger} | I_i M_i \rangle$ , may be written explicitly in terms of integrals involving the nuclear wave functions, assuming that the nucleons obey a Dirac equation<sup>15</sup>. We shall not use these expressions however. Instead, we make use only of the symmetry properties of  $Q_{LM}^{\lambda}$  and write the matrix element in terms of a reduced matrix element:

$$\langle I_f M_f | Q_{LM}^{\lambda\dagger} | I_i M_i \rangle = (2I_i + 1)^{-\frac{1}{2}} \langle I_i || Q_L^{\lambda} || I_f \rangle^* \langle I_f M_f LM | I_f L I_i M_i \rangle. \quad (19)$$

We shall use the explicit form of the operator  $B_{LM}^{\lambda}(\vec{r})$ :

$$B_{LM}^0(\vec{r}) = - \sqrt{\frac{2}{\pi}} h_L(\omega r) \vec{\alpha} \cdot \vec{Y}_{LM}(\Omega), \quad (20a)$$

$$\text{and } B_{LM}^1(\vec{r}) = \left\{ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left\{ i \left( \frac{L}{L+1} \right)^{\frac{1}{2}} h_L(\omega r) Y_{LM}(\Omega) - \left( \frac{2L+1}{L+1} \right)^{\frac{1}{2}} h_{L-1}(\omega r) \vec{\alpha} \cdot \vec{Y}_{L, L-1, M}(\Omega) \right\} \right\} \quad (20b)$$

$\vec{\alpha}$  is the Dirac velocity operator for the electron,  $h_L(\omega r)$  is the spherical Hankel function of the first kind of order  $L$ , and  $\Omega$  is the solid angle related to  $\vec{r}$ .  $\vec{Y}_{L, L-1, M}(\Omega)$  is a vector spherical harmonic.

The definitions of these vector spherical harmonics in terms of the gradient operator  $\nabla$  and the operator  $\vec{L} = \frac{1}{i} \vec{r} \times \nabla$  are<sup>11</sup>

$$\vec{Y}_{LM}(\Omega) = \frac{1}{[L(L+1)]^{\frac{1}{2}}} \vec{L} Y_{LM}(\Omega), \quad (21a)$$

$$\vec{Y}_{L, L-1, M}(\Omega) = \frac{1}{[L(2L+1)]^{\frac{1}{2}}} \left[ r \nabla + L \frac{\vec{r}}{r} \right] Y_{LM}(\Omega). \quad (21b)$$

The bound electron states (denoted by  $e$ ) which appear in  $\langle \vec{k} \varepsilon | B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) | e \rangle$  are energy and angular momentum eigenstates whose wave functions have the form

$$\psi_{\kappa m}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} g_{\kappa}(r) \chi_{\kappa}^m \\ i f_{\kappa}(r) \chi_{-\kappa}^m \end{pmatrix}. \quad (22)$$

$\psi_{\kappa m}(\vec{r})$  is an eigenfunction of  $J^2$ ,  $J_z$ , and  $\beta(\vec{\sigma}_4 \cdot \vec{L} + 1)$  with eigenvalues respectively  $j(j+1)$ ,  $m$ , and  $-\kappa$ ;  $\vec{L}$  and  $\vec{J}$  are respectively the orbital and total angular momentum operators.  $\kappa$  is related to  $l$  and  $j$  through

$$\kappa = (-1)^{j-l+\frac{1}{2}} (j + \frac{1}{2}) = l(l+1) - j(j+1) - \frac{1}{4} \quad (23)$$

where  $l = j \pm \frac{1}{2}$  is defined by  $L^2 \chi_{\kappa}^m = l(l+1) \chi_{\kappa}^m$ . The  $\chi_{\kappa}^m$  are two component spin angle functions.

The wave function of the final electron state, described by the numbers  $\vec{k}$  and  $\varepsilon$ , may be expressed as a sum of the functions  $\psi_{\kappa m}(\vec{r})$ . The angular integrations in  $\langle \vec{k} \varepsilon | B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) | e \rangle$  are readily performed and these

matrix elements can then be expressed in terms of integrals involving  $g_{\kappa}(r)$  and  $f_{\kappa}(r)$ . (For a fuller description of the wave functions and integrations, see Appendix A.) These integrals are denoted by  $R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L)$  and their definitions are:

$$R_{\kappa\kappa_1}(1L) = i \left[ \frac{2}{\pi} \left( \frac{L}{L+1} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ R_1 + R_2 + R_3 - R_4 - \left( \frac{\kappa_1 - \kappa}{L} \right) (R_3 + R_4) \right\}, \quad (24a)$$

$$R_{\kappa\kappa_1}(0L) = \frac{i}{\left[ \frac{\pi}{2} L(L-1) \right]^{\frac{1}{2}}} (\kappa_1 + \kappa) (R_5 + R_6) \quad (24b)$$

where

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= \int_0^{\infty} dr r^2 g_{\kappa_1}(r) h_L(\omega r) g_{\kappa}(r) \\ R_2 &= \int_0^{\infty} dr r^2 f_{\kappa_1}(r) h_L(\omega r) f_{\kappa}(r) \\ R_3 &= \int_0^{\infty} dr r^2 g_{\kappa_1}(r) h_{L-1}(\omega r) f_{\kappa}(r) \\ R_4 &= \int_0^{\infty} dr r^2 f_{\kappa_1}(r) h_{L-1}(\omega r) g_{\kappa}(r) \\ R_5 &= \int_0^{\infty} dr r^2 g_{\kappa_1}(r) h_L(\omega r) f_{\kappa}(r) \\ R_6 &= \int_0^{\infty} dr r^2 f_{\kappa_1}(r) h_L(\omega r) g_{\kappa}(r) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Values of the  $R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L)$  for  $K$  shell conversion may be obtained from tables calculated by ROSE<sup>8</sup>.

After the electronic matrix elements  $\langle \vec{k} \epsilon | B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) | e \rangle$  have been expressed in terms of the  $R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L)$ , the sum over magnetic quantum numbers which appear in the definition of  $C_{\epsilon\epsilon'}$  [equation (4)], including the two which come from the multipole expansion of the internal conversion transition matrix element [equation (18)], may be evaluated in terms of Wigner  $6j$  coefficients<sup>11</sup>. This summation is carried out in Appendix A, where an explicit expression for  $C_{\epsilon\epsilon'}$  is also given.

In the following section, formulas for the numbers  $C_n$  which appear in the expression for the polarization  $\vec{P}$  [equation (13)] are given for two special cases.

### 3. Formulas for the $C_n$

We have obtained [equation (13)] an expression for the conversion electron polarization  $\vec{P}$  in terms of numbers  $C_n$ :

$$\vec{P} = \frac{1}{C_0} (C_x \vec{e}_x + C_y \vec{e}_y + C_z \vec{e}_z).$$

$C_x/C_0$ ,  $C_y/C_0$ , and  $C_z/C_0$  are the polarization components and  $C_0$  is the  $\beta$ -conversion electron directional correlation. In this section, formulas for the numbers  $C_n$  are given for two special cases: 1. Pure multipole conversion of order  $L$  which is either electric or magnetic in character; and 2. Mixed multipole conversion in which only an electric multipole of order  $L_e$  and a magnetic multipole of order  $L_m$  ( $L_e = L_m \pm 1$ ) are important. The formulas are, neglecting certain common factors:

*Pure conversion.*

$$C_n = \sum_k B_k \left\{ \sum_{\kappa_1} N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL\lambda\lambda}(n) |R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L)|^2 \pm \right. \\ \left. + \text{Re} \sum_{|\kappa_1| > |\kappa'_1|} 2e^{i(\delta_{\kappa_1} - \delta_{\kappa'_1})} N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL\lambda\lambda}(n) R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L) R_{\kappa\kappa'_1}^*(\lambda L) \right\} \times \\ \times \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{k\alpha_n}(\vartheta, 0). \quad (26)$$

*Mixed conversion.*

$$C_n = \sum_k B_k \left\{ \sum_{\substack{\kappa_1 \\ L=L_m, L_e}} |\delta_L|^2 N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL\lambda_L\lambda_L}(n) |R_{\kappa\kappa_1}(\lambda_L L)|^2 \pm \right. \\ \left. + \text{Re} \sum_{\substack{\kappa_1 \\ L=L_m, L_e}} 2|\delta_L|^2 e^{i(\delta_{\kappa_1} - \delta_{\kappa'_1})} N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL\lambda_L\lambda_L}(n) R_{\kappa\kappa_1}(\lambda_L L) R_{\kappa\kappa'_1}^*(\lambda_L L) \pm \right. \\ \left. - \text{Im} \sum_{\substack{\kappa_1 \\ L=L_m, L_e}} 2\delta_{L_e} e^{i(\delta_{\kappa_1} - \delta_{\kappa'_1})} N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kL_mL_e01}(n) R_{\kappa\kappa_1}(0L_m) R_{\kappa\kappa'_1}^*(1L_e) \right\} \times \\ \times \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{k\alpha_n}(\vartheta, 0). \quad (27)$$

In formulas (26) and (27), where  $\frac{+\text{Re}}{-\text{Im}}$  occurs,  $+\text{Re}$  applies when  $n=0, x$ , or  $z$  and  $-\text{Im}$  applies when  $n=y$ . The  $\beta$ -decay parameters  $B_k$ , which appear as factors in the summations over  $k$ , are defined by equation (16). The internal conversion radial integrals  $R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L)$  are defined by equations (24) and (25). The phase shifts  $\delta_{\kappa_1}$  come from the expansion of the final state conversion electron wave functions in terms of angular momentum eigenfunctions (see Appendix A). The remaining symbols are defined as follows:

$$\delta_{L_e} = \frac{\langle I_i || Q_{L_e}^1 || I_f \rangle}{\langle I_i || Q_{L_m}^0 || I_f \rangle} \quad [\text{see equation (19)}] \quad (28)$$

$$\delta_{L_m} = 1,$$

$$\lambda_L = \begin{cases} 0, & L = L_m \\ 1, & L = L_e \end{cases}, \quad (29)$$

$$\alpha_n = \begin{cases} 0, & n = 0 \quad \text{or} \quad z \\ -1, & n = x \quad \text{or} \quad y \end{cases}, \quad (30)$$



$$N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL'\lambda\lambda'}(n) = e^{-i(\delta_{\kappa_1} - \delta_{\kappa'_1})} A_{\kappa\kappa_1}^{\lambda}(L) A_{\kappa\kappa'_1}^{\lambda'}(L') P_{\kappa_1\kappa'_1} D_k^{LL'}(j, j_1, j'_1) \times \left. \begin{aligned} & \times A'_{kn}(\kappa_1, \kappa'_1) / 2(2I_i + 1)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

$$A_{\kappa\kappa_1}^0(L) = A_{-\kappa\kappa_1}^1(L) \quad (32a)$$

$$A_{\kappa\kappa_1}^1(L) = i^{-l_1} e^{i\delta_{\kappa_1}} (-1)^{L+l+j_1+\frac{1}{2}} [(2l+1)(2l_1+1)(2L+1)(2j+1)]^{\frac{1}{2}} \times \left. \begin{aligned} & \times (L0l0 | Ll l_1 0) \begin{Bmatrix} L & l & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & j \end{Bmatrix}, \end{aligned} \right\} \quad (32b)$$

$$P_{\kappa_1\kappa'_1} = (l_1 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} | l_1 \frac{1}{2} j_1 \frac{1}{2}) (l'_1 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} | l'_1 \frac{1}{2} j'_1 \frac{1}{2}), \quad (33)$$

$$D_k^{LL'}(j, j_1, j'_1) = (-1)^{I_i, I_f + L + L' + k + j_1 - j'_1 - j + \frac{1}{2}} \times \left. \begin{aligned} & \times (2I_i + 1) [(2j_1 + 1)(2j'_1 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} k & I_i & I_i \\ I_f & L' & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & L & L' \\ j & j'_1 & j_1 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

$$\left. \begin{aligned} A'_{k0}(\kappa_1, \kappa'_1) &= [1 + (-1)^{k-l_1-l'_1}] (j_1, -\frac{1}{2}, j'_1 \frac{1}{2} | j_1 j'_1 k 0) \\ A'_{kz}(\kappa_1, \kappa'_1) &= [1 - (-1)^{k+l_1+l'_1}] (j_1, -\frac{1}{2}, j'_1 \frac{1}{2} | j_1 j'_1 k 0) \\ A'_{kx}(\kappa_1, \kappa'_1) &= (-1)^{l'_1-j'_1+\frac{1}{2}} [1 - (-1)^{k+l_1+l'_1}] (j_1, -\frac{1}{2}, j'_1, -\frac{1}{2} | j_1 j'_1 k, -1) \\ A'_{ky}(\kappa_1, \kappa'_1) &= (-1)^{l'_1-j'_1+\frac{1}{2}} [1 + (-1)^{k-l_1-l'_1}] (j_1, -\frac{1}{2}, j'_1, -\frac{1}{2} | j_1 j'_1 k, -1). \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

In equations (26) and (27), the range of the summation indices  $\kappa_1$  and  $\kappa'_1$  are restricted by angular momentum conservation rules which are contained in the various Clebsch-Gordan and Wigner  $6j$  coefficients. In Appendix B the non-zero  $N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL'\lambda\lambda'}(n)$  which appear in equations (26) and (27) are given as functions of  $L$  for the cases  $k=0$  or  $1$  and  $\kappa=-1$ ,  $1$ , or  $-2$ . These cases are sufficient for the description of  $K$  and  $L$  conversion following an allowed  $\beta$ -transition. ( $\kappa=-1$  describes  $K$ ,  $L_I$ ,  $M_I$ , ... shell electrons;  $\kappa=1$  describes  $L_{II}$ ,  $M_{II}$ , ... shell electrons;  $\kappa=-2$  describes  $L_{III}$ ,  $M_{III}$ , ... shell electrons.) They are also sufficient for first forbidden transitions when the approximations  $(\alpha Z')^2 \ll 1$  and  $\xi = \frac{\alpha Z'}{2R} \gg 1$  are used in the evaluation of the numbers  $B_k$  [equation (16)] and if only the leading term of an expansion in descending powers of  $\xi$  need be considered<sup>13</sup>;  $\alpha$  is the fine structure constant and  $R$  is the nuclear radius in units of the Compton wavelength of the electron.

The transverse polarization  $P_y$ , which is perpendicular to the plane of the  $\beta$ -particle and conversion electron momenta, is zero if  $k$  be restricted to the values  $0$  and  $1$ . Contributions to  $P_y$ , and to deviations of the directional correlation from isotropy, occur only with even values of  $k$  greater than zero (forbidden  $\beta$ -transitions). On the other hand,

contributions to the longitudinal polarization  $P_z$  and to the other transverse polarization  $P_x$  occur for all odd values of  $k$  which enter (for example, for  $k=1$  in the case of allowed  $\beta$ -transitions).

We wish to thank Professors J.H.D. JENSEN and B. STECH for instructive discussions. We also thank the Deutscher Akademischer Austauschdienst for fellowship grants which rendered our stay at the Universität Heidelberg possible. These grants were made available through the Institute of International Education.

## Appendix A

In this appendix we discuss some details of the calculation of  $C_{\epsilon\epsilon'}$  which was defined [equation (4)] as

$$C_{\epsilon\epsilon'} = \sum_{\substack{M_f \\ M_i, M_i'}} \langle I_f M_f; \vec{k}\epsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle \langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle \langle I_i M_i'; e | H^{i.c.} | I_f M_f; \vec{k}\epsilon' \rangle. \quad (\text{A.1})$$

The sum over  $e$  means a sum over the total angular momentum magnetic quantum number of the bound electron state  $e$ . An expression for  $\langle M_i | \varrho^\beta | M_i' \rangle$  has been given [equation (15)].

Using equations (18) and (19), the electronic and nuclear coordinates in the internal conversion transition matrix element are separated:

$$\langle I_f M_f; \vec{k}\epsilon | H^{i.c.} | I_i M_i; e \rangle = \sum_{L, M, \lambda} (2I_i + 1)^{-\frac{1}{2}} \langle I_i || \mathcal{Q}_L^\lambda || I_f \rangle^* \times \left. \begin{aligned} & \times \langle I_f M_f L M | I_f L I_i M_i \rangle \langle \vec{k}\epsilon | B_{LM}^\lambda(\vec{r}) | e \rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.2})$$

First we consider the electronic matrix element,  $\langle \vec{k}\epsilon | B_{LM}^\lambda(\vec{r}) | e \rangle$ , and then the evaluation of the sum over magnetic quantum numbers in equation (A.1).

The initial state electron wave functions,  $\psi_{\kappa m}(\vec{r})$ , are eigenfunctions of  $\beta(\vec{\sigma}_4 \cdot \vec{L} + 1)$ ,  $J^2$ , and  $J_z$  with eigenvalues respectively  $-\kappa$ ,  $j(j+1)$ , and  $m$ ;  $\vec{L}$  is the orbital angular momentum operator and  $\vec{J} = \vec{L} + \frac{1}{2}\vec{\sigma}_4$ .  $\psi_{\kappa m}(\vec{r})$  is also a solution of the Dirac equation:

$$[\vec{\alpha} \cdot \vec{p}_o p + \beta m_e + \Phi(r)] \psi_{\kappa m}(\vec{r}) = E \psi_{\kappa m}(\vec{r}) \quad (\text{A.3})$$

in which  $\vec{p}_o p$  is the momentum operator and  $\Phi(r)$  is the central potential seen by the electron. The matrices  $\vec{\alpha}$  and  $\beta$  are

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}_2 \\ \vec{\sigma}_2 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

The form of  $\psi_{\kappa m}(\vec{r})$  is

$$\psi_{\kappa m}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} g_\kappa(r) & \chi_\kappa^m \\ i f_\kappa(r) & \chi_{-\kappa}^m \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

The two component spin angle functions  $\chi_\kappa^m$  are

$$\chi_\kappa^m = \sum (l, m - r, \frac{1}{2} r | l \frac{1}{2} j m) Y_{l, m-r}(\Omega) \chi_l^r$$

where  $\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  and  $\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ . They satisfy

$$\left. \begin{aligned} L^2 \chi_{\kappa}^m &= l(l+1) \chi_{\kappa}^m, \\ (\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{L} + 1) \chi_{\kappa}^m &= -\kappa \chi_{\kappa}^m, \\ \frac{\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{r}}{r} \chi_{\kappa}^m &= -\chi_{\kappa}^m. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.5})$$

and

The eigenvalues  $\kappa$ ,  $j$  and  $l$  are related by

$$\kappa = (-1)^{j-l+\frac{1}{2}} (j + \frac{1}{2}) = l(l+1) - j(j+1) - \frac{1}{4}. \quad (\text{A.6})$$

The radial functions  $f_{\kappa}(r)$  and  $g_{\kappa}(r)$  satisfy

$$\left. \begin{aligned} \left[ \frac{d}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} \right] g_{\kappa}(r) &= [E + m_e - \varphi(r)] f_{\kappa}(r) \\ \left[ \frac{d}{dr} + \frac{1-\kappa}{r} \right] f_{\kappa}(r) &= -[E - m_e - \varphi(r)] g_{\kappa}(r). \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.7})$$

The functions  $f_{\kappa}(r)$  and  $g_{\kappa}(r)$  which we use are the same as those defined by ROSE<sup>18</sup>.

The wave function  $\psi_{\vec{k}\epsilon}^{\rightarrow}(\vec{r})$  for the state which asymptotically has momentum  $\vec{k}$  and spin projection  $\epsilon$  along  $\vec{k}$  can be expanded in terms of the  $\psi_{\kappa m}(\vec{r})$ . Taking the  $z$  axis along  $\vec{k}$ , as in Fig. 2, the result is:

$$\psi_{\vec{k}\epsilon}^{\rightarrow}(\vec{r}) = (4\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{\kappa_1} i^{l_1} (2l_1 + 1)^{\frac{1}{2}} (l_1 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \epsilon \mid l_1 \ \frac{1}{2} \ j_1 \ \epsilon) e^{-i\delta_{\kappa_1}} \psi_{\kappa_1 \epsilon}(\vec{r}). \quad (\text{A.8})$$

The phase shifts,  $\delta_{\kappa_1}$ , are, for a Coulomb field,

$$\delta_{\kappa_1} = \frac{1}{2} \arg \left( \frac{-\kappa_1 + i \frac{Z\alpha m_e}{k}}{\gamma + i \frac{Z\alpha E}{k}} \right) - \arg \Gamma \left( \gamma + i \frac{Z\alpha E}{k} \right) + \frac{1}{2} \pi (l_1 - \gamma) + \frac{Z\alpha E}{k} \ln 2kr.$$

$\alpha$  is the fine structure constant and  $\gamma = [\kappa_1^2 - (Z\alpha)^2]^{\frac{1}{2}}$ .

Using equations (A.4), (A.8), and (20), the matrix element

$$\langle \vec{k}\epsilon \mid B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) \mid e \rangle = \int \psi_{\vec{k}\epsilon}^{*}(\vec{r}) B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) \psi_{\kappa m}(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

may be rewritten in an explicit form. The angular integration may be readily performed by using equations (A.5), as is described by ROSE<sup>18</sup>. The result, in terms of the  $R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L)$  [equations (24)], is:

$$\left. \begin{aligned} \langle \vec{k}\epsilon \mid B_{LM}^{\lambda}(\vec{r}) \mid e \rangle &= \sum_{\kappa_1} A_{\kappa\kappa_1}^{\lambda}(L) R_{\kappa\kappa_1}(\lambda L) (LMj, \epsilon - M \mid Lj j_1 \epsilon) \times \\ &\times (l_1 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \epsilon \mid l_1 \ \frac{1}{2} \ j_1 \ \epsilon) \delta_{M, \epsilon - m}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.9})$$

$A_{\kappa\kappa_1}^{\lambda}(L)$  is defined by equations (32).

<sup>18</sup> ROSE, M. E.: *Multipole Fields*. New York: Wiley & Sons 1955. — Also, *Phys. Rev.* **51**, 484 (1937).

In equation (A.1) for the  $C_{\varepsilon\varepsilon'}$ , the following summation over magnetic quantum numbers must be evaluated:

$$S = \sum_{\substack{M, M' \\ M_i, M'_i \\ m, M_f}} (-1)^{-M_i} (I_f M_f I_i M_i | I_f L_f I_i M_i) (I_f M_f L' M' | I_f L' I_i M'_i) \times \\ \times (L M j, \varepsilon - M | L j j_1 \varepsilon) (L' M' j', \varepsilon' - M' | L' j j'_1 \varepsilon') \times \\ \times (I_i M_i I_i, -M_i | I_i I_i k, M_i - M_i) \delta_{M, \varepsilon - m} \delta_{M', \varepsilon' - m} \times \\ \times \delta_{M_i, M + M_f} \delta_{M'_i, M' + M_f} \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{k, M'_i - M_i}(\vartheta, 0) \\ = \sum_{M_i, M} (-1)^{2I_f - L' + M - M_i} \left( \frac{2k+1}{2L'+1} \right)^{\frac{1}{2}} (I_f, M_i - M, L M | I_f L I_i M_i) \times \\ \times (L M j, \varepsilon - M | L j j_1 \varepsilon) (L', M + \varepsilon' - \varepsilon, j, \varepsilon - M | L' j j'_1 \varepsilon') \times \\ \times (k, \varepsilon - \varepsilon', I_i, -M_i | k I_i I_i, \varepsilon - \varepsilon' - M_i) \times \\ \times (I_i, \varepsilon - \varepsilon' - M_i, I_f, M_i - M | I_i I_f L', \varepsilon - \varepsilon' - M) \times \\ \times \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{k, \varepsilon' - \varepsilon}(\vartheta, 0). \quad (A.10)$$

The summation is performed by twice applying formula 6.2.6 of reference 11, each time in conjunction with an orthogonality relation for the Clebsch-Gordan coefficients. The result is:

$$S = (-1)^{\varepsilon - \frac{1}{2} - I_i} (2I_i + 1) (j_1, -\varepsilon, j'_1 \varepsilon' | j_1 j'_1 k, \varepsilon' - \varepsilon) \times \\ \times D_k^{L L'}(j, j_1, j'_1) \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{k, \varepsilon' - \varepsilon}(\vartheta, 0), \quad (A.11)$$

where  $D_k^{L L'}(j, j_1, j'_1)$  is given by equation (34).

The final result for  $C_{\varepsilon\varepsilon'}$ , from which equations (26) and (27) are obtained, is:

$$C_{\varepsilon\varepsilon'} = \sum_k \sum_{\substack{\kappa_1, \kappa'_1 \\ L, L'}} B_k (2I_i + 1)^{-1} \langle I_i \| Q_L^\lambda \| I_f \rangle^* \langle I_i \| Q_{L'}^{\lambda'} \| I_f \rangle \times \\ \times A_{\kappa\kappa_1}^{\lambda} (L) A_{\kappa\kappa'_1}^{\lambda'} (L') R_{\kappa\kappa_1}^* (\lambda L) R_{\kappa\kappa'_1}^* (\lambda' L') D_k^{L L'}(j, j_1, j'_1) \times \\ \times (I_1 0 \frac{1}{2} \varepsilon | I_1 \frac{1}{2} j_1 \varepsilon) (I'_1 0 \frac{1}{2} \varepsilon' | I'_1 \frac{1}{2} j'_1 \varepsilon') \times \\ \times (j_1, -\varepsilon, j'_1 \varepsilon' | j_1 j'_1 k, \varepsilon' - \varepsilon) (-1)^{\varepsilon - \frac{1}{2}} \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{k, \varepsilon' - \varepsilon}(\vartheta, 0). \quad (A.12)$$

## Appendix B

In the tables of this appendix the non-zero  $N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL'\lambda\lambda'}(n)$  are given in terms of  $L$  for  $\kappa = -1, 1$ , or  $-2$ ;  $k = 0$  or  $1$ ;  $L' = L, L \pm 1$ ;  $\lambda' = \lambda = 0$  or  $1$ ; and  $\lambda' = 1, \lambda = 0$ . The expressions were computed from equation (31) with the help of the formulas

Table 1

$$G_1 = \frac{[L(L+1) + I_i(I_i+1) - I_f(I_f+1)]}{[I_i(I_i+1)]^{\frac{1}{2}}} \\ G_3 = \left[ \frac{(I_i - I_f + L + 2)(I_i - I_f + L + 1)(I_f - I_i - L - 1)(I_i - I_f - L)}{2I_i(I_i+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ G_5 = \left[ \frac{(I_i + I_f + L + 1)(I_i - I_f + L)(I_f - I_i + L)(I_i + I_f - L + 1)}{2I_i(I_i+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Table 2. Coefficients for  $L' = L$ ,  $\lambda' = \lambda = 0$ 

$\kappa$	$\kappa_1$	$\kappa'_1$	$N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{0LL00(1)}$	$N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{1LL00(2)}$	$N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{1LL00(x)}$ $N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{1LL00(z)}$
-1	$L-1$	$L-1$	$\frac{L-1}{2L-1}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2}$	$-\frac{2L+2}{2}$
	$-L$	$L$	$\frac{L}{2L-1}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2}$	$-\frac{2L}{2}$
	$\left\{ \begin{array}{cc} L-1 & -L-1 \\ -L & L-1 \end{array} \right\}$		0	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2}$	$-\frac{1}{2}$
1	$-L-1$	$-L-1$	$\frac{L-1}{2L-1}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2}$	$\frac{2L-2}{2}$
	$L$	$L$	$\frac{L}{2L-1}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2}$	$-\frac{2L}{2}$
	$\left\{ \begin{array}{cc} -L-1 & L \\ L & -L-1 \end{array} \right\}$		0	$-G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2}$	$\frac{1}{2}$
-2	$L-2$	$L-2$	$\frac{3(L-1)(L-2)}{(2L-1)(2L-3)}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-3)^2} \frac{3(L-2)}{(2L-1)}$	$-\frac{2L-4}{2}$
	$-L-1$	$-L-1$	$\frac{L(L-1)}{(2L-1)(2L-3)}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2} \frac{3(2L-3)}{(2L-3)^2}$	$\frac{2L+2}{2}$
	$L$	$L$	$\frac{L(L-1)}{(2L-1)(2L-1)}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2} \frac{3(2L^2-L-4)}{(2L-1)^2}$	$-\frac{2L}{2}$
	$-L+1$	$-L+1$	$\frac{3L(L-1)}{(2L+1)(2L-1)}$	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2} \frac{3(L-1)}{(2L+1)}$	$-\frac{2L-2}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{array}{cc} L+2 & -L-1 \\ -L-1 & L+2 \end{array} \right\}$		0	$G_1 \frac{3}{2(2L+3)^2} \frac{3(L+2)}{(2L+1)}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{array}{cc} -L-1 & L \\ L & -L-1 \end{array} \right\}$		0	$G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{array}{cc} L & -L+1 \\ -L+1 & L \end{array} \right\}$		0	$G_1 \frac{3}{2(2L-1)^2} \frac{3(L-1)}{(2L+1)}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

of reference 11. The numbers  $G_1$ ,  $G_3$  and  $G$ , which appear contain the dependence on the nuclear angular momenta  $I_i$  and  $I_j$  and are listed in Table 1. These numbers, which occur in the evaluation of  $D_k^{LL'}(j, j_1, j'_1)$ , are related to the  $F$ -coefficient. [Compare equation (34) with equation (A.10) of reference 10].

When certain selection rules, listed below, are not satisfied, the  $N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{kLL'\lambda\lambda'}(n)$  equal zero instead of the values given in the tables. The selection rules are:

1. If either  $\kappa_1$  or  $\kappa'_1$  (or both) equals  $-L+1$  or  $L-1$ , then  $L \geq 2$ .
2. If either  $\kappa_1$  or  $\kappa'_1$  (or both) equals  $L-2$ , then  $L \geq 3$ .



Table 3. Coefficients for  $L' = L$ ,  $\lambda' = \lambda = 1$ 

$\kappa$	$\kappa_1$	$\kappa'_1$	$N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{0LL11}(0)$	$N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{1LL11}(z)$	$N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{1LL11}(x)$ $N_{\kappa\kappa_1\kappa'_1}^{1LL11}(z)$
-1	$-L-1$	$-L-1$	$\frac{L+1}{2L+1}$	$G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$\frac{2L+2}{\sqrt{2}}$
	$L$	$L$	$\frac{L}{2L+1}$	$G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$-\frac{2L}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{matrix} -L-1 \\ L \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} L \\ -L-1 \end{matrix} \right\}$	0	$-G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	$L+1$	$L+1$	$\frac{L+1}{2L+1}$	$G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$-\frac{2L+2}{\sqrt{2}}$
	$-L$	$-L$	$\frac{L}{2L+1}$	$G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$\frac{2L}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{matrix} L+1 \\ -L \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -L \\ L+1 \end{matrix} \right\}$	0	$G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
-2	$-L-2$	$-L-2$	$\frac{3(L+1)(L+2)}{(2L+1)(2L+3)}$	$G_1 \frac{3\sqrt{3}(L+2)}{2(2L+3)^2(2L+1)}$	$\frac{2L+4}{\sqrt{2}}$
	$L+1$	$L+1$	$\frac{L(L+1)}{(2L+1)(2L+3)}$	$G_1 \frac{\sqrt{3}(2L^2+3L-3)}{2[(2L+1)(2L+3)]^2}$	$-\frac{2L+2}{\sqrt{2}}$
	$-L$	$-L$	$\frac{L(L+1)}{(2L+1)(2L-1)}$	$G_1 \frac{\sqrt{3}(2L^2+L-4)}{2[(2L-1)(2L+1)]^2}$	$\frac{2L}{\sqrt{2}}$
	$L-1$	$L-1$	$\frac{3L(L-1)}{(2L+1)(2L-1)}$	$G_1 \frac{3\sqrt{3}(L-1)}{2(2L-1)^2(2L+1)}$	$-\frac{2L-2}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{matrix} -L-2 \\ L+1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} L+1 \\ -L-2 \end{matrix} \right\}$	0	$-G_1 \frac{3\sqrt{3}(L+2)}{2(2L-3)^2(2L+1)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{matrix} L+1 \\ -L \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} -L \\ L+1 \end{matrix} \right\}$	0	$-G_1 \frac{\sqrt{3}}{2(2L+1)^2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$\left\{ \begin{matrix} -L \\ L-1 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} L-1 \\ -L \end{matrix} \right\}$	0	$-G_1 \frac{3\sqrt{3}(L-1)}{2(2L-1)^2(2L+1)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$

3. a) If  $L' = L$ , then  $L \geq \frac{k}{2}$ .

b) If  $L' = L+1$ , then  $L \geq \frac{k-1}{2}$ .

c) If  $L' = L-1$ , then  $L \geq \frac{k+1}{2}$ .

4.  $I_i \geq \frac{k}{2}$ .

5. a)  $|I_i - L| \leq I_f \leq I_i + L$ .

b)  $|I_i - L'| \leq I_f \leq I_i + L'$ .

Table 4. *Coefficients for  $L' = L + 1$ ,  $\lambda' = 1$ ,  $\lambda = 0$* 

$\kappa$	$\kappa_1$	$\kappa'_1$	$N_{\kappa \kappa_1 \kappa'_1}^{1L, L+1, 01}(z)$	$\frac{N_{\kappa \kappa_1 \kappa'_1}^{1L, L+1, 01}(x)}{N_{\kappa \kappa_1 \kappa'_1}^{1L, L+1, 01}(z)}$
-1	$L+1$	$L+1$	$-G_3 \frac{\sqrt{6}}{2[(2L+1)(2L+3)]^{\frac{3}{2}}}$	$-\frac{2L+2}{\sqrt{2}}$
	$L+1$	$-L-2$	$-G_3 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L+2)}{(2L+3)^{\frac{3}{2}}(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$-L$	$L+1$	$G_3 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L+3)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	$-L-1$	$-L-1$	$-G_3 \frac{\sqrt{6}}{2[(2L+1)(2L+3)]^{\frac{3}{2}}}$	$\frac{2L+2}{\sqrt{2}}$
	$-L-1$	$L+2$	$G_3 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L+2)}{(2L+3)^{\frac{3}{2}}(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$L$	$-L-1$	$-G_3 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L+3)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
-2	$L+2$	$L+2$	$-G_3 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L+2)}{(2L+3)^{\frac{3}{2}}(2L+5)(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{2L+4}{\sqrt{2}}$
	$-L-1$	$-L-1$	$G_3 \frac{2\sqrt{6}(L)(L+2)}{[(2L+1)(2L+3)]^{\frac{3}{2}}}$	$\frac{2L+2}{\sqrt{2}}$
	$L$	$L$	$-G_3 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L-1)(2L+3)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{2L}{\sqrt{2}}$
	$L+2$	$-L-3$	$-G_3 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L+2)(L+3)}{(2L+3)^{\frac{3}{2}}(2L+5)(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$L+2$	$-L-1$	$G_3 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L+2)}{(2L+3)^{\frac{3}{2}}(2L+1)^{\frac{3}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$-L-1$	$L+2$	$G_3 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L)(L+2)}{(2L+3)^{\frac{3}{2}}(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$-L-1$	$L$	$-G_3 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L+3)^{\frac{3}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$L$	$-L-1$	$-G_3 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L)(L+2)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L+3)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	$-L+1$	$L$	$G_3 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L)(L-1)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L-1)(2L+3)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

Table 5. Coefficients for  $L' = L - 1$ ,  $\lambda' = 1$ ,  $\lambda = 0$ 

$\kappa$	$\kappa_1$	$\kappa'_1$	$N_{\kappa \kappa_1 \kappa'_1}^{1L, L-1, 01} (z)$	$\frac{N_{\kappa \kappa_1 \kappa'_1}^{1L, L-1, 01} (x)}{N_{\kappa \kappa_1 \kappa'_1}^{1L, L-1, 01} (z)}$
-1	-L	-L	$-G_5 \frac{\sqrt{6}}{2[(2L-1)(2L+1)]^{\frac{3}{2}}}$	$\frac{2L}{\sqrt{2}}$
	L+1	-L	$G_5 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L+1)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L-1)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	-L	L-1	$-G_5 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L-1)}{(2L-1)^{\frac{3}{2}}(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	L	L	$-G_5 \frac{\sqrt{6}}{2[(2L-1)(2L+1)]^{\frac{3}{2}}}$	$-\frac{2L}{\sqrt{2}}$
	-L-1	L	$-G_5 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L+1)}{(2L+1)^{\frac{3}{2}}(2L-1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	L	-L+1	$G_5 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L-1)}{(2L-1)^{\frac{3}{2}}(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
-2	-L-1	-L-1	$-G_5 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L+1)}{(2L+1)^{\frac{5}{2}}(2L+3)(2L-1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{2L+2}{\sqrt{2}}$
	L	L	$G_5 \frac{2\sqrt{6}(L-1)(L+1)}{[(2L-1)(2L+1)]^{\frac{5}{2}}}$	$-\frac{2L}{\sqrt{2}}$
	L+1	-L+1	$-G_5 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L-1)}{(2L-1)^{\frac{5}{2}}(2L-3)(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{2L-2}{\sqrt{2}}$
	L+2	-L-1	$G_5 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L+1)(L+2)}{(2L+1)^{\frac{5}{2}}(2L+3)(2L-1)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	-L-1	L	$-G_5 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L-1)(L+1)}{(2L+1)^{\frac{5}{2}}(2L-1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	L	-L-1	$-G_5 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L+1)}{(2L+1)^{\frac{5}{2}}(2L-1)^{\frac{3}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	L	-L+1	$G_5 \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}(L-1)(L+1)}{(2L-1)^{\frac{5}{2}}(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	-L+1	L	$G_5 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L-1)}{(2L-1)^{\frac{5}{2}}(2L+1)^{\frac{3}{2}}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
	-L+1	L-2	$-G_5 \frac{3\sqrt{\frac{3}{2}}(L-1)(L-2)}{(2L-1)^{\frac{5}{2}}(2L-3)(2L+1)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

# Mehrstrahlinterferenzen in konvergentem Licht

Von

G. KOPPELMANN und K. KREBS

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Dezember 1959)

Formulae describing sharpness and luminosity of multiple-beam interference fringes produced by convergent rays are deduced and tested experimentally by means of measurements on interference filters. Further, the application of these formulae upon two problems of practical importance is discussed; i.e. upon the permissible deviation from collimation when Fizeau fringes are being used (TOLANSKY), and also upon the diameter of the output diaphragm behind a Fabry-Pérot-interferometer adapted for direct recording.

## 1. Theoretische Grundlagen

Für die Durchlässigkeit eines Interferenzfilters oder eines Pérot-Fabry-Interferometers für ein unter dem Winkel  $\varphi$  auffallendes, monochromatisches Lichtbündel, das in der Zwischenschicht den Brechungswinkel  $\psi$  haben möge, ergibt sich bekanntlich eine Airy-Verteilung

$$I_{\varphi} = \left( \frac{T}{1-R} \right)^2 \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \frac{\Phi}{2}} \quad (1)$$

mit \*

$$\Phi = 4\pi n d \nu \cos \psi \quad (1a)$$

( $R$ ;  $T$  = Reflexionsvermögen bzw. Durchlässigkeit der Spiegelschichten,  $\nu = 1/\lambda$  = Wellenzahl und  $d$ ;  $n$  = Dicke bzw. Brechzahl der Zwischenschicht.) Wenn  $R > 0,90$  ist, kann man (1) in der Umgebung des Maximums in guter Näherung ersetzen durch<sup>1,2</sup>:

$$I_{\varphi} = \frac{I_m}{1 + \left( \frac{\Phi - \Phi_0}{\Delta \Phi_{\frac{1}{2}}} \right)^2}, \quad I_m = \left( \frac{T}{1-R} \right)^2. \quad (2)$$

Hierbei ist  $I_m$  die maximale Durchlässigkeit, die sich für

$$\Phi = \Phi_0 = 4\pi n d \nu_{0\varphi} \cos \psi \equiv m \cdot 2\pi \quad (m = \text{ganze Zahl}) \quad (3)$$

\* Der Phasensprung bei Reflexion an den Spiegelschichten soll zunächst der Einfachheit halber nicht berücksichtigt werden.

<sup>1</sup> BURGER, H. C., u. P. H. v. CITERT: Z. Physik **44**, 58 (1927).

<sup>2</sup> KOPPELMANN, G., u. K. KREBS: Z. Physik **157**, 592 (1960).

ergibt, und  $\Delta\Phi_{\frac{1}{2}}$  die Phasen-Halbwertsbreite

$$\Delta\Phi_{\frac{1}{2}} = 4\pi n d \Delta\nu_{\frac{1}{2}} \cos \psi \equiv \frac{(1-R)}{\sqrt{R}}. \quad (4)$$

$\nu_{0\varphi}$  bedeutet dabei die Maximumslage beim Einfallswinkel  $\varphi$ ,  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  die Halbwertsbreite in Wellenzahlen. Werden in (2) die Phasengrößen nach (1a), (3), (4) durch die entsprechenden Wellenzahlen ersetzt, so folgt\*

$$I_{\varphi} = \frac{I_m}{1 + \left( \frac{\nu - \nu_{0\varphi}}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \right)^2}. \quad (5)$$

Für die Maximumslage  $\nu_{0\varphi}$  beim Einfallswinkel  $\varphi$  und diejenige ( $\nu_0$ ) bei senkrechtem Einfall ergibt sich nach (3) bei Beschränkung auf nicht zu große Winkel (d.h.  $\psi \approx \varphi/n$ ):

$$\nu_{0\varphi} \equiv \frac{\nu_0}{\cos \psi} \approx \nu_0 \left( 1 + \frac{\varphi^2}{2n^2} \right) \quad (6)$$

und damit nach (5)

$$I_{\varphi} = \frac{I_m}{1 + \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} - \frac{\nu_0}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \frac{\varphi^2}{2n^2} \right)^2}. \quad (7)$$

Die Filterdurchlässigkeit  $\bar{I}$  im nicht parallelen Licht läßt sich durch ein Faltungsintegral darstellen

$$\bar{I}(\nu - \nu_0) = \frac{\int i(\varphi) I_{\varphi}(\nu - \nu_0; \varphi) d\varphi}{\int i(\varphi) d\varphi}, \quad (8)$$

wobei  $i(\varphi) d\varphi$  die aus der Richtung  $\varphi$  einfallende Intensität darstellt. Für eine gleichmäßig ausgeleuchtete, kreisförmige Beleuchtungsapertur bilden Zonen mit gleichem  $\varphi$  einen Kegelmantel und es ist, wie man leicht erkennt,

$$i(\varphi) = \text{const } \varphi. \quad (9)$$

Durch Integration von (8) folgt dann mit den Grenzen  $\varphi=0$  bis  $\varphi=\varphi_A$  (Öffnungswinkel des Bündels) und mit den Abkürzungen

$$u = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \quad \text{und} \quad h = \frac{\nu_0}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \frac{\varphi_A^2}{2n^2} \quad (10)$$

das Ergebnis

$$\bar{I}(u) = I_m \frac{1}{h} \arctg \frac{h}{1 + u^2 - u h} \equiv I_m \frac{1}{h} \arctg \frac{h}{1 - \frac{h^2}{4} + u'^2}. \quad (11)$$

\* Es wird hier vorausgesetzt, daß  $R$  und  $T$  und damit auch  $I_m$  und  $\Delta\Phi_{\frac{1}{2}}$  im betrachteten Winkelbereich unabhängig von  $\varphi$  sind. Nach (4) besteht dann zwar immer noch eine Abhängigkeit der Wellenzahl-Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  von  $\varphi$ , jedoch ist dies in unserem Fall praktisch ohne Bedeutung.



Durch die Koordinatenverschiebung  $u' = (u - h/2)$  ist Gl. (11), die kürzlich auch von LISSBERGER und WILCOCK<sup>3,4</sup> in anderem Zusammenhange abgeleitet wurde, in eine symmetrische Form gebracht. Für das Maximum ( $u' = 0$ ) ergibt sich:

$$\bar{I}_m = I_m \cdot \frac{2}{h} \arctg \frac{h}{2} \quad (12)$$

und für die Halbwertsbreite folgt aus  $\bar{I}(u'_\frac{1}{2}) = \frac{1}{2} \bar{I}_m$

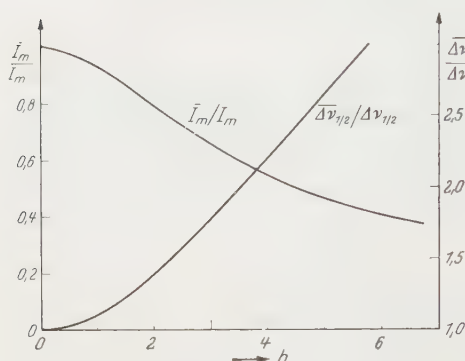


Fig. 1. Maximale Durchlässigkeit  $\bar{I}_m$  und Halbwertsbreite  $\Delta v_{\frac{1}{2}}$  in Abhängigkeit von der Beleuchtungsapertur.

$$\left( \text{Parameter } h = \frac{v_0}{\Delta v_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\varphi_A^2}{2n^2} \right)$$

vergrößert. Die Verhältnisse  $\bar{I}_m/I_m$  und  $\Delta v_{\frac{1}{2}}/\Delta v_{\frac{1}{2}}$  als Funktion des Parameters  $h = \frac{v_0}{\Delta v_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\varphi_A^2}{2n^2}$  sind in Fig. 1 dargestellt. Wie man sieht, ist der Einfluß der Konvergenz gering, solange  $h \leq 1$  ist. Für  $h > 1$  wächst er jedoch schnell an.

Berücksichtigen wir nun noch den Einfluß des Phasensprunges  $\delta_{v,\varphi}$  bei Reflexion an den Spiegelschichten, der als von  $v$  und  $\varphi$  abhängig angenommen sei, so bleiben die Ergebnisse der obigen Rechnung im wesentlichen erhalten. Wie man zeigen kann, ändert sich nur  $h$  um einen von  $\delta_{v,\varphi}$  und der Ordnung  $m$  abhängigen Faktor  $k$ :

Statt (1a) gilt dann:

$$\Phi = 4\pi n d v \cos \psi - 2\delta_{v,\varphi}, \quad (14)$$

statt (3)

$$\Phi_0 = 4\pi n d v_0 - 2\delta_0 \equiv m \cdot 2\pi, \quad (15)$$

statt (4)

$$\Delta \Phi_{\frac{1}{2}} = \left( 4\pi n d - 2 \frac{\partial \delta}{\partial v} \right) \Delta v_{\frac{1}{2}} \equiv \frac{(1-R)}{\sqrt{R}}. \quad (16)$$

<sup>3</sup> LISSBERGER, P. H.: J. Opt. Soc. Amer. **49**, 121 (1959).

<sup>4</sup> LISSBERGER, P. H., u. W. L. WILCOCK: J. Opt. Soc. Amer. **49**, 126 (1959).

Man kann dann in (2) wegen der  $\delta$ -Glieder nicht mehr  $(\Phi - \Phi_0)/\Delta\Phi_{\frac{1}{2}}$  durch  $(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  ersetzen, sondern muß die Ausdrücke (14), (15), (16) einsetzen, wobei für  $\delta_{\nu,\varphi}$  eine Reihenentwicklung bis zu den in  $\varphi$  quadratischen Gliedern benutzt wird.

$$\delta_{\nu,\varphi} = \delta_0 + \frac{\partial \delta}{\partial \nu} (\nu - \nu_0) + \frac{\partial^2 \delta}{\partial \nu \partial \varphi} (\nu - \nu_0) \varphi + \frac{\partial \delta}{\partial \varphi} \cdot \varphi + \frac{\partial^2 \delta}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{\varphi^2}{2} + \dots \quad (17)$$

Es gilt dann der allgemeinere Ausdruck:

$$\frac{\Phi - \Phi_0}{\Delta\Phi_{\frac{1}{2}}} = \frac{4\pi n d (\nu \cdot \cos \psi - \nu_0) - 2(\delta_{\nu,\varphi} - \delta_0)}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}} \left( 4\pi n d - 2 \frac{\partial \delta}{\partial \nu} \right)} \quad (18)$$

Für den Spezialfall, daß die Spiegel aus dielektrischen, absorptionsfreien  $\lambda/4$ -Wechselschichten bestehen, lassen sich daran noch einige Vereinfachungen vornehmen. In diesem Fall ist an der Stelle  $\nu = \nu_0$ ,  $\varphi = 0$  — wie aus der Theorie herleitbar und bekannt —:  $\delta_0 = 0$ . Ferner geht in die Formeln für  $\delta$  der Winkel  $\varphi$  nur als  $\cos \psi_s \approx \cos(\varphi/n_s)$  ein ( $\psi_s$ ,  $n_s$  Brechungswinkel bzw. Brechzahl in der jeweiligen  $\lambda/4$ -Schicht), so daß stets  $\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial \cos \psi_s} \cdot \frac{\partial \cos \psi_s}{\partial \psi_s} \cdot \frac{\partial \psi_s}{\partial \varphi}$ ; es ist jedoch  $\left. \frac{\partial \cos \psi_s}{\partial \psi_s} \right|_{\varphi=0} = -\sin \psi_s|_{\varphi=0} = 0$ . Jede einfache Ableitung nach  $\varphi$  verschwindet also an der Stelle  $\nu = \nu_0$ ,  $\varphi = 0$ . Setzt man danach in (18) ( $\delta_{\nu,\varphi} - \delta_0$ ) ein und ersetzt ferner nach (15) (und mit  $\delta_0 = 0$ )  $4\pi n d$  durch  $m \cdot 2\pi/\nu_0$ , so erhält man (mit  $\cos \psi \approx 1 - \varphi^2/2n^2$ ):

$$\frac{\Phi - \Phi_0}{\Delta\Phi_{\frac{1}{2}}} = \frac{\pi m \left[ \nu \left( 1 - \frac{\varphi^2}{2n^2} \right) - \nu_0 \right] - \frac{\partial \delta}{\partial \nu} (\nu - \nu_0) \cdot \nu_0 - \frac{\partial^2 \delta}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{\varphi^2}{2} \cdot \nu_0}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}} \left( \pi m - \frac{\partial \delta}{\partial \nu} \nu_0 \right)} \quad (19)$$

$$= \frac{(\nu - \nu_0) - \frac{\varphi^2}{2n^2} \nu_0 \cdot k}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

mit

$$k = \frac{\left( \pi m + n^2 \frac{\partial^2 \delta}{\partial \varphi^2} \right)}{\left( \pi m - \frac{\partial \delta}{\partial \nu} \nu_0 \right)} \quad \left( \frac{\nu}{\nu_0} \approx 1 \text{ gesetzt} \right) \quad (21)$$

Bei Berücksichtigung des Phasensprungs und seiner Veränderlichkeit hat man also zum  $\varphi^2$ -Glied des Nenners in (7) nur den Korrekturfaktor  $k$  hinzuzufügen. Auch die folgenden Rechnungen (8) bis (13) bleiben gültig mit der Maßgabe, daß an Stelle von  $h$  jetzt  $hk$  zu setzen ist. Für höhere Ordnungen  $m$  (also z. B. beim Pérot-Fabry-Interferometer oder beim Tolansky-Verfahren) wird  $k \approx 1$ . Bei Interferenzfiltern ist jedoch der Korrekturfaktor zu berücksichtigen. Dieser beträgt z. B. für ein Filter mit hochreflektierenden ZnS-Kryolith- $\lambda/4$ -Schichten und einer  $\lambda/2$ -Kryolith-Zwischenschicht ( $m=1$ )  $k=0,714$  (z. B. nach Formeln von LISSBERGER und WILCOCK<sup>4</sup> berechnet\*).

\* Unser Ausdruck  $k/n^2$  von Formel (20) ist identisch mit der Abkürzung  $P/(1-Q)$  in <sup>4</sup>. Für ZnS wurde nach <sup>5</sup> angesetzt  $n_s = 2,34$ ;  $dn_s/d\nu = 0,18 \cdot 10^{-4}$  cm und für Kryolith angenommen  $n_c = 1,30$ ;  $dn_c/d\nu = 0,01 \cdot 10^{-4}$  cm.

<sup>5</sup> KOPPELMANN, G., u. K. KREBS: Z. Physik **145**, 486 (1956).

## 2. Messungen

Zur experimentellen Untersuchung des Einflusses der Konvergenz auf die Durchlässigkeitsmessung an Interferenzfiltern diente die folgende Versuchsanordnung (Fig. 2): Ein Mikroskop wurde in etwa 30 cm Entfernung vom Austrittsspalt  $Sp$  eines Monochromators so aufgestellt, daß der Kondensor  $K$  gleichmäßig ausgeleuchtet wurde. Der Kondensor wurde dabei so eingestellt, daß ein scharfes Bild des Austrittsspalt es in der Objektebene entstand, in der sich das Interferenzfilter  $F$  befand. Mit der Kondensoriris  $J$  konnte dann die Apertur des Beleuchtungskegels eingestellt werden. Hinter der Filterschicht wurde das stark divergierende Lichtbündel von dem Mikroobjektiv vollständig aufgenommen (dessen Apertur größer sein muß als die Beleuchtungsapertur)

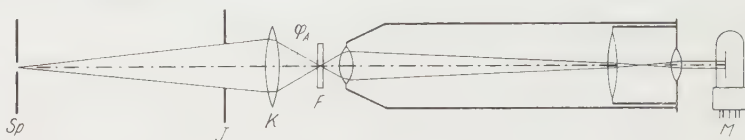


Fig. 2. Meßanordnung zur Bestimmung der Filterdurchlässigkeit bei verschiedenen Beleuchtungsaperturen

und fiel schließlich durch das Okular als ein nur wenig divergentes Lichtbündel auf den Multiplier  $M$ , der dicht hinter dem Okular (in der Nähe der Austrittspupille des Mikroskopes) stand\*. Die Beleuchtungsapertur, die einzig von der Brennweite und Blendengröße des Kondensors abhängt, wurde experimentell bestimmt<sup>6</sup>.

Für die Aperturen  $A = \sin \varphi_A = 0,115$ ;  $0,17$  und  $0,24$  wurden an einem dielektrischen Interferenzfilter — bestehend aus zwei 7fach- $\lambda/4$ -Schichten aus Zinksulfid und Kryolith als Spiegel und einer  $\lambda/2$ -Kryolith-Zwischenschicht — die Durchlässigkeitskurven als Funktion der Wellenzahl  $\nu$  gemessen (Fig. 3). Wie zu erwarten, nimmt mit wachsender Apertur die maximale Durchlässigkeit stark ab und die Halbwertsbreite zu. Außerdem verschieben sich die Kurven nach kürzeren Wellenlängen; jedoch bleiben sie zum Maximum symmetrisch.

Um die Messungen nun mit der Theorie zu vergleichen, muß — zwecks Feststellung der Größe  $h$  nach (10) — der Wert  $\nu_0/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  für senkrechten Einfall, d.h. für  $A \rightarrow 0$ , bekannt sein. Er wurde an einer anderen Apparatur<sup>2</sup> zu  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}/\nu_0 = 3,0 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Mit den so erhaltenen Werten  $hk = 0,93$ ;  $2,05$ ;  $4,05$  (entsprechend  $A \equiv \sin \varphi_A = 0,115$ ;  $0,17$ ;  $0,24$ ) wurden die theoretisch zu erwartenden Kurven nach (11) berechnet und in

\* Diese Anordnung erwies sich als zweckmäßig, um sowohl eine genügend große Apertur zur Verfügung zu haben, wie auch zur Erzielung eines genügend kleinen Lichtflecks auf der Multiplier-Kathode, der wegen der örtlich stets etwas verschiedenen Empfindlichkeit der Photokathoden wünschenswert erschien.

<sup>6</sup> Siehe z. B. ПОНЛ, R.W.: Optik und Atomphysik, 9. Aufl., S. 50. 1954.

Fig. 3 so eingezeichnet, daß Lage und Höhe des Maximums der mittleren Kurve mit denen der gemessenen zusammenfällt. Die Übereinstimmung mit den Meßpunkten erweist sich als sehr gut; beachtenswert ist dabei, daß dies wesentlich auch der Berücksichtigung des Faktors  $k = 0,714$

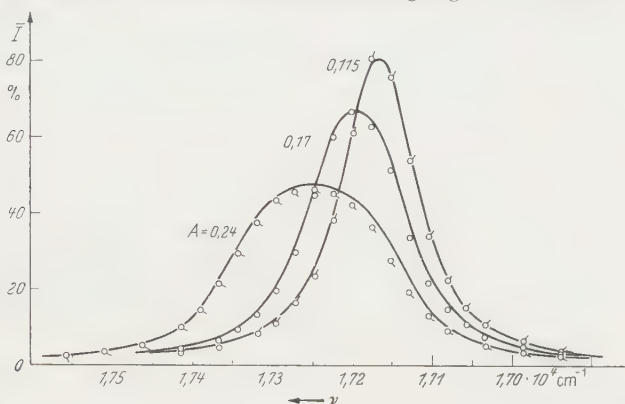


Fig. 3. Durchlässigkeitskurven bei verschiedenen Beleuchtungsaperturen. (Kreise = experimentelle Werte  
ausgezogene Kurve berechnet)

zu verdanken ist. Die kleinen systematischen Abweichungen beruhen möglicherweise auf einer etwas ungleichmäßigen Ausleuchtung der Aper-  
turbblende oder auf anderen kleinen Störungen innerhalb des zwischen-  
geschalteten, relativ komplizierten optischen Systems.

### 3. Eine exakte Formulierung der beim Tolansky-Verfahren zulässigen Kollimationsfehler

In Fig. 4 ist der schematische Aufbau einer Meßanordnung nach  
TOLANSKY<sup>7</sup> dargestellt. Die monochromatische Lichtquelle  $Q$  wird mit

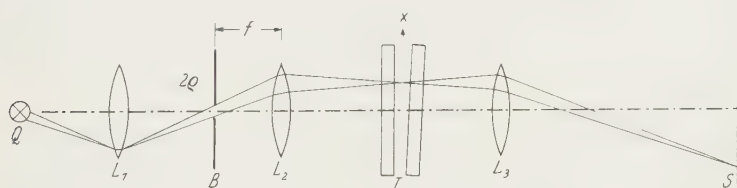


Fig. 4. Interferometeranordnung nach TOLANSKY

Hilfe des Kondensors  $L_1$  in eine Lochblende  $B$  abgebildet, die im Brenn-  
punkt des Kollimators  $L_2$  steht. Das so erzeugte Parallelstrahlenbündel  
fällt annähernd senkrecht auf zwei teildurchlässig verspiegelte Plan-  
platten  $I$ , die in einem schwachen Keilwinkel zueinander stehen. An  
den Stellen, an denen der Abstand  $d$  der Spiegel der Bedingung  $nd =$   
 $m \cdot \lambda/2$  ( $m$  = ganze Zahl) genügt, ergibt sich maximale Durchlässigkeit.

<sup>7</sup> TOLANSKY, S.: Multiple-Beam Interferometry. Oxford 1948.

Bildet man nun mit einem Objektiv  $L_3$  die Ebene der Planplatten auf den Schirm  $S$  ab, so erhält man dort ein System von parallelen, äquidistanten Interferenzstreifen.

Die Intensitätsverteilung in diesen Interferenzstreifen ist bekanntlich eine Airy-Verteilung (1), wobei hier jedoch nicht die Wellenlänge, sondern der Abstand  $d$  der Spiegel variiert wird. Eine Abstandsänderung  $\Delta d$  hängt aber über den Keilwinkel  $\alpha$  linear mit der Längenänderung  $\Delta x$  zusammen:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta d}{\Delta x}, \quad \text{insbesondere } \operatorname{tg} \alpha = \frac{\lambda}{2\Delta x_D} \quad (22)$$

( $\Delta x_D$  = Abstand zweier benachbarter Streifen).

Wir erhalten also auch für die Intensitätsverteilung  $I(x)$  des Lichtes in der Schirmebene eine Airy-Verteilung und damit für die Umgebung der Maxima entsprechend der Näherung (2)

$$I = \frac{I_m}{1 + \left( \frac{x - x_0}{\Delta x_1} \right)^2}, \quad (23)$$

wobei  $(x - x_0)$  die Entfernung von einem Maximum und  $\Delta x_1$  die Halbwertsbreite darstellen.

Eine reine Airy-Verteilung liegt nun aber nur dann vor, wenn die für die Ableitung angenommenen idealen Verhältnisse erfüllt sind, insbesondere, wenn das Licht streng parallel auf den Spiegel auffällt. Dies ist aber nicht der Fall: Wegen des endlichen Durchmessers  $2\varrho$  der Lochblende  $B$  fällt auf jeden Punkt von  $I$  ein Beleuchtungskegel vom Öffnungswinkel  $\varphi_A = \varrho/f$ . Unter Voraussetzung einer gleichmäßigen Ausleuchtung der Blendenöffnung  $B$  besteht also völlige Analogie zu dem in Abschnitt 1 behandelten Fall: der Kollimationsfehler bedingt eine Verringerung der Helligkeit und vor allem eine Verbreiterung der Interferenzstreifen.

Zur exakten Herleitung sei daran erinnert, daß für festes  $\nu$  nach (3) der maximale Intensität bewirkende Abstand  $d_0$  beim Einfallswinkel  $\varphi (\equiv \psi)$  sich auf  $d_{0\varphi} = d_0/\cos \varphi = d_0(1 + \varphi^2/2)$ , also um  $\Delta d = d_0 \cdot \varphi^2/2$  ändert; der Maximumsort  $x_0$  ändert sich demnach nach (22) von  $x_0$  auf

$$x_{0\varphi} = x_0 + \Delta x = x_0 + \frac{\Delta d}{\operatorname{tg} \alpha} = x_0 + \frac{d_0 \varphi^2}{\lambda} \cdot \Delta x_D. \quad (24)$$

In (23) ist statt  $x_0$  nunmehr  $x_{0\varphi}$  einzusetzen, so daß analog zu (7) entsteht

$$I_{\varphi} = \frac{I_m}{1 + \left( \frac{(x - x_0)}{\Delta x_1} - \frac{d_0 \varphi^2}{\lambda} \cdot \frac{\Delta x_D}{\Delta x_1} \right)^2}. \quad (25)$$



Die analog zu (8) (9) erfolgende Faltung ergibt demnach als resultierende Intensitätsverteilung

$$\bar{I} = I_m \cdot \frac{1}{h} \arctg \frac{h}{1 + u^2 - uh} \quad (26)$$

mit

$$u = \frac{(x - x_0)}{\Delta x_{\frac{1}{2}}} \quad \text{und} \quad h = \frac{\Delta n_D}{\Delta x_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{d_0}{\lambda} \varphi_A^2.$$

Die Änderung der maximalen Durchlässigkeit und der Halbwertsbreite als Funktion des Parameters  $h$  kann also auch für diesen Fall aus Fig. 1 entnommen werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Abschätzung von S. TOLANSKY, (bei der nur die Wirkung der Grenzstrahlen berücksichtigt wird) zeigt, daß nach unserer Rechnung fast doppelt so große Werte für  $\varphi_A$  bzw.  $\varrho$  für eine bestimmte Verbreiterung zulässig sind, wie die von TOLANSKY angegebenen\*.

#### 4. Zur Blendengröße beim Druck-Pérot-Fabry-Interferometer

Das Pérot-Fabry-Interferometer (PFI) wird heute bekanntlich vielfach in Verbindung mit einer photoelektrischen Registriervorrichtung benutzt: Im Zentrum des Ringsystems wird hinter einer sehr feinen Lochblende die Lichtintensität mit einem Photomultiplier gemessen. Durch Druckänderung im PFI, das sich in einem druckdichten Gehäuse befindet, wird die zu untersuchende Struktur an der Lochblende vorbeigeführt und mittels des verstärkten Multipliestromes registriert. Aus Intensitätsgründen muß die Lochblende jedoch einen endlichen Durchmesser  $2\varrho$  haben, so daß Bündel benutzt werden, die im PFI zur optischen Achse einen Winkel bis zu  $\varphi_A = \varrho/f$  bilden. ( $f$  = Brennweite der die Interferenzen abbildenden Linse.) Variable in Gl. (3) ist jetzt der Brechungsindex  $n$ , und die Berechnung der registrierten Intensität  $\bar{I}$  führt wieder zu einer Faltung in der bereits oben erhaltenen Form. In völliger Analogie zu (11) und (26) ergibt sich hier

$$\bar{I} = I_m \cdot \frac{1}{h} \arctg \frac{h}{1 + u^2 - uh} \quad \text{mit} \quad u = \frac{(n - n_0)}{\Delta n_{\frac{1}{2}}}, \quad h = \frac{\Delta n_D}{\Delta n_{\frac{1}{2}}} \cdot m \cdot \frac{\varphi_A^2}{2n_0^2} \quad (27)$$

( $\Delta n_D$  ist die einem Dispersionsgebiet entsprechende Brechzahldifferenz.) Mit  $m = 2n_0 d/\lambda$  und mit der Abkürzung  $a \equiv \Delta n_{\frac{1}{2}}/\Delta n_D$  gilt

$$h = \frac{m}{a} \cdot \frac{\varphi_A^2}{2n_0^2} = \frac{d\varrho^2}{\lambda a n_0 f^2}. \quad (28)$$

Man erhält also auch hier wieder für die Änderungen der maximalen Durchlässigkeit  $\bar{I}_m/I_m$  und der Halbwertsbreite  $\Delta \bar{n}_{\frac{1}{2}}/\Delta n_{\frac{1}{2}}$  in Abhängigkeit vom Parameter  $h$  die Funktionen der Fig. 1.

\* Siehe <sup>6</sup> S. 20, Tabelle 3.

Vergleichen wir noch die Größe der Lochblende  $2\varrho$  mit dem Durchmesser des ersten Interferenzringes  $2\varrho_{m-1}$  für den Fall, daß im Zentrum ebenfalls gerade ein Ring auftaucht. Es gilt dann

$$\Phi_{m-1} = 4\pi n_0 d r \cos \varphi_{m-1} = (m-1) \cdot 2\pi, \quad \Phi_m = 4\pi n_0 d r = m \cdot 2\pi. \quad (29)$$

Daraus folgt mit  $\cos \varphi \approx (1 - \varphi^2/2)$ :  $\varphi_{m-1} = \sqrt{2/m}$ . Andererseits ergibt sich aus (28)  $\varphi_A = \sqrt{2ah n_0^2/m}$  und damit

$$\frac{\varphi_A}{\varphi_{m-1}} = \frac{\varrho}{\varrho_{m-1}} = n_0 \sqrt{ah} \quad (n_0 \approx 1). \quad (30)$$

Will man z. B. eine Verbreiterung der Halbwertsbreite von 12% zulassen, so ergibt sich nach Fig. 1 ein Wert  $h=1$ . Beim idealen Interferometer und bei Beleuchtung mit streng monochromatischem Licht hängt das Verhältnis  $a = \Delta n_3 / \Delta n_D$  („Apparatebreite“) nur vom Reflexionsvermögen  $R$  der Spiegel ab ( $a = (1-R)/2\pi\sqrt{R}$ ). Für  $R=94\%$  ist z. B.  $a=0,01$ , und für  $h=1$  wäre dann nach (30) der Durchmesser der Lochblende etwa  $1/10$  von dem des ersten Interferenzringes zu wählen. Bei doppelt so großer Blende (viermal so großem  $h$ ) erhielte man für die Vergrößerung der Halbwertsbreite statt des Faktors 1,12 den Faktor 2,2. Die Grenze ist also recht kritisch.

In der Praxis ist nun in den meisten Fällen die Intensitätsverteilung in den Interferenzringen nicht durch eine reine Airy-Verteilung gegeben, sondern z. B. wegen der Faltung mit einer häufig viel breiteren Dopplerverteilung stark verbreitert und auch in der Kurvenform verändert. In diesen Fällen gelten die oben abgeleiteten Formeln an sich nicht mehr. Jedoch erhält man auch hier näherungsweise<sup>8</sup> zutreffende Ergebnisse, wenn man für  $\Delta n_3 / \Delta n_D \equiv a$  nicht die aus dem Reflexionsvermögen  $R$  berechnete, sondern die wahre Halbwertsbreite der Intensitätsverteilungsfunktion einsetzt. Wie man zeigen kann, ist nämlich die durch eine bestimmte Faltung bedingte Verbreiterung weit mehr von der Halbwertsbreite als von der speziellen Kurvenform der Ausgangsfunktion abhängig.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir für finanzielle Unterstützung ganz besonderen Dank; auch Zuwendungen aus ERP-Mitteln verdanken wir wesentliche Förderung unserer Arbeiten.

<sup>8</sup> Eine ausführliche Darstellung dieser Probleme findet sich bei R. CHABBAL: J. Rech. C. N. R. S. **24**, 138 (1953).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität München

## Über das Verhalten der Remanenz polykristalliner Nickeldrähte beim Recken

Von

CH. SCHWINK und G. ZANKL

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. Dezember 1959)

Ein quantitatives Verständnis der ferromagnetischen Remanenz reiner Metalle setzt die genaue Kenntnis der Parameter voraus, von denen diese Größe abhängt. Als Parameter haben Probenform, Temperatur und Struktur zu gelten, wobei unter Struktur Korngröße, Textur und die Verteilung innerer Spannungen verstanden wird.

Gemessen wird die Remanenz ausgeglühter, vielkristalliner Nickeldrähte in Abhängigkeit von einer vorher angelegten und wieder entfernten Recklast; Korngröße und Textur werden dabei verfolgt. Es ergeben sich charakteristische Remanenzkurven, die temperatur- und sehr strukturabhängig sind. Für ungereckte Proben werden Remanenzwerte bis zu  $0,81 \cdot I_s$  gefunden. Es wird gezeigt, daß sich die Remanenz mit dem Einsetzen der plastischen Verformung ändert und nach sehr starker Deformation einem Endwert zustrebt, der nahe bei  $0,5 \cdot I_s$  liegt.

Eine Diskussion der bisherigen Ergebnisse legt folgende qualitative Deutung nahe: Im ausgeglühten Zustand wird die Bereichsstruktur im Remanenzpunkt im wesentlichen durch Kristallenergie und magnetostatische Energie bestimmt; letztere ruft Schließungs- und inverse Bereiche an Korngrenzen und an der Probenoberfläche hervor. Mit Einsetzen der plastischen Verformung treten lokale Spannungen an den Korngrenzen auf, die die Bereichsstruktur stark beeinflussen. Mit zunehmender Verformung entsteht schließlich zusammen mit einer Textur ein einachsiger Spannungszustand, der mehr und mehr die Magnetisierung bestimmt.

### Einleitung und Problemstellung

Will man zu einem quantitativen Verständnis der wahren ferromagnetischen Remanenz gelangen, so muß man sich klarmachen, von welchen Größen dieser charakteristische Punkt der Hysterese abhängt. Es leuchtet unmittelbar ein, daß sich die gesamte Magnetisierung im Remanenzpunkt zusammensetzt aus der Magnetisierung der einzelnen Bereiche, bzw. der einzelnen Volumenelemente, aus denen die Probe besteht. Die Magnetisierung solch kleiner Gebiete ihrerseits ist bei reinen polykristallinen Stoffen, auf die sich unsere Untersuchung beschränkt, eine Funktion folgender Parameter: Probenform, Temperatur und Struktur. Unter Struktur verstehen wir dabei Korngröße, Textur und die Verteilung der inneren Spannungen. Die Probenform ist insofern ein wichtiger Parameter, als sie das Verhältnis zwischen Oberflächenbereichen und inneren Bereichen der Probe wesentlich mitbestimmt und sich die Verschiedenartigkeit dieser beiden Bereicharten

gerade auch in der Größe der wahren Remanenz äußern sollte. Der Einfluß der beiden anderen Parameter, Temperatur und Struktur, steht außer Zweifel.

Es liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor, die sich zum Ziel setzten, von einem möglichst genau bekannten Zustand einer Probe auszugehen, deren Struktur in definierter Weise zu verändern und die dabei auftretenden Remanenzänderungen systematisch zu verfolgen. Wir wollen in dieser Arbeit die Remanenz polykristalliner Nickeldrähte messen und den Einfluß der oben genannten Parameter feststellen und zum Teil bereits systematisch untersuchen. Insbesondere behandeln wir die Frage, wie sich die Remanenz geglühter Drähte bei Strukturänderungen, die wir durch Recken herbeiführen, ändert. Wir werden dabei zu einer qualitativen Vorstellung über das Zustandekommen der Remanenz gelangen, die der Wegweiser für ein späteres quantitatives Verständnis sein soll.

### Bisherige Arbeiten

FÖRSTER und STAMBKE<sup>1</sup> fanden an Nickel mit einer Differenzmeßmethode, daß sich die Remanenz bereits nach Anwendung sehr kleiner Recklasten irreversibel ändert. Nickeldrähte, die bei 900° C eine Stunde ausgeglüht waren, zeigten nach stufenweisem Belasten bei 0,5 kg/mm<sup>2</sup>, nachdem die Recklast wieder entfernt war, eine maximale Remanzerhöhung von 8 Gauß. Bei höheren Belastungen nahm die Remanenz wieder ab, um über etwa 1,2 kg/mm<sup>2</sup> unter den Anfangswert zu sinken. Der Verlauf der Remanenzänderung hing stark vom Ausglühen der Proben ab. Einer abgebildeten Hystereseschleife eines weichen Drahtes vor dem Recken entnimmt man eine Remanenz von etwa 260 Gauß und eine Koerzitivkraft von 4 Oe, was auf das Vorhandensein innerer Spannungen oder sehr kleiner Korngrößen schließen läßt (vgl. später). Angaben über die Struktur des verwendeten Materials fehlen.

DEHLINGER und SCHOLL<sup>2</sup> wiesen an 1 mm starken Nickeldrähten ebenfalls eine irreversible Remanenzänderung nach vorherigem Recken nach. Doch setzte bei ihren Messungen ein Effekt erst bei Belastungen von etwa 1,3 kg/mm<sup>2</sup> ein, und es stieg bei ihnen, im Gegensatz zu FÖRSTER und STAMBKE, die Remanenz im Recklastintervall von 1,3 bis 7,0 kg/mm<sup>2</sup> um etwa 35 Gauß, um nach Anwendung noch höherer Recklasten konstant zu bleiben. Über den Ausgangszustand der Proben, Glühtemperatur und Glühdauer finden sich keine näheren Angaben. Der absolute Betrag der Remanenz der geglühten, ungereckten Proben wird nicht genannt, aber deren Koerzitivkraft zu rund 5 Oe angegeben, so daß auch

<sup>1</sup> FÖRSTER, F., u. K. STAMBKE: Z. Metallkde. **33**, 97 (1941).

<sup>2</sup> DEHLINGER, U., u. H. SCHOLL: Z. Metallkde. **44**, 136 (1953).

in diesem Fall sehr kleines Korn oder stärkere Eigenspannungen vorliegen dürften.

REIMER<sup>3</sup> versuchte die irreversible Remanenzzunahme von DEHLINGER und SCHOLL zu deuten. Seine eigenen Messungen lieferten, wie bei DEHLINGER und SCHOLL, eine irreversible Remanenzerhöhung nach plastischem Verformen, die unabhängig vom Verformungsgrad  $30 \pm 3$  Gauß betrug. Für den Ausgangszustand werden 250 Gauß als Remanenzwert angegeben, dagegen fehlen Angaben über Koerzitivkraft, Probenabmessungen, Vorbehandlung und Struktur der Proben.

Neuerdings veröffentlichten SHUR und STARZEVA<sup>4</sup> eine Arbeit über die Stabilität der Remanenz von Nickel. Die Autoren verformten ringförmige Proben durch Zug und Kompression und benutzten dann die Koerzitivkraft als Maß der Verformung. Dieses Vorgehen liefert keinen unmittelbaren quantitativen Zusammenhang zwischen Deformation und Remanenzänderung, wie er in unseren Messungen verfolgt werden soll. Die Ergebnisse lassen sich daher nicht zu einem Vergleich heranziehen.

### Meßmethode und Meßanordnung

Die verwendete Meßmethode ist die klassische ballistische mit zwei gekreuzten Feldspulen. Diese sind so gebaut, daß sie ein homogenes Feld von etwa 45 cm Länge liefern, bei dem die Feldschwankungen 0,3 % nicht übersteigen. Für die meisten untersuchten Proben genügte es, mit einer Feldstärke von 200 Oe auszusteuern, doch lassen sich Feldstärken bis zu 1000 Oe erreichen. Eine Wasserkühlung sorgt für Ableitung der Jouleschen Wärme und für eine konstante Temperatur am Ort der Probe. Die Induktionsspulen sind 2,5 cm lang und tragen 15 000 Windungen eines 0,1 mm starken Cu-Drahtes. Für die Messungen, insbesondere die an geglühten und nur wenig gereckten Drähten, ist eine Kompensation des Erdfeldes erforderlich. Sie erfolgt mit einer Genauigkeit von etwa 1 % durch eine Zusatzspule, die über die Feldspule, welche die Probe enthält, geschoben wird. Es wurde ferner berücksichtigt, daß die Geschwindigkeit der Feldänderung, von der Sättigung der Proben ausgehend, auf die Messung der wahren Remanenz von Einfluß sein kann. Bei unseren Versuchen ergab sich allerdings, daß dieser Einfluß niemals größer als 1 % war und in den meisten Fällen vernachlässigt werden konnte.

Vorversuche hatten ergeben, wie wichtig eine sorgfältige Justierung der gerade gerichteten und geglühten Drähte in Feld- und Induktionsspule für reproduzierbare Messungen ist. Als besonders geeignet erwies

<sup>3</sup> REIMER, L.: Z. Physik **137**, 588 (1954).

<sup>4</sup> SHUR, JA. S., u. E. STARZEVA: Izv. Akad. Nauk, SSSR., Ser. fiz. **21**, 1240 (1957).



sich eine senkrechte Halterung, bei der die Probe auf einem verschiebbaren Stempel aufsteht und so eingestellt werden kann, daß sie die Innenwand der 2 mm engen Induktionsspule nicht berührt. Eine Wirkung des Probeneigengewichtes ließ sich auch an den geglühten Proben nicht feststellen. Zum Recken der Nickeldrähte im starren Zugversuch dient eine einfache Anordnung, die eine Torsion des Drahtes während des Reckens sicher verhindert. Belastet wurde jeweils etwa 20 min; eine längere Reckdauer änderte nicht mehr die magnetischen Meßgrößen.

Die Untersuchungen wurden an 1 mm Nickeldraht der Firma Vakuumschmelze, Hanau, durchgeführt, der neben 99,7% Ni noch 0,17% Si, 0,03% Mg und 0,03% Fe enthielt. Der mittlere Korndurchmesser betrug im Anlieferungszustand 0,02 mm.

Vor den eigentlichen Remanenzmessungen schien es uns notwendig zu sein, die Frage zu klären, bis zu welchen Probenlängen die Abnahme der Magnetisierung nach den Probenenden hin nicht vernachlässigt werden kann. Dazu wurde die Remanenz längs eines ausgeglühten 1 mm starken Drahtes bestimmt. Das Ergebnis war, daß der Remanenzabfall bereits etwa 10 cm vor dem Probenende einsetzte. Bei der Länge unserer Induktionsspule von 2,5 cm heißt das, daß für verlässliche Remanenzmessungen die Drahtproben eine Mindestlänge von etwa 25 cm haben müssen. Will man noch über mögliche kleine Schwankungen des Spulenfeldes und der Homogenität der Proben mitteln, ist es vorteilhaft, die Drahtlänge noch größer zu wählen. Bei den von uns verwendeten 36 cm langen Proben hatte die Remanenz über rund 12 cm einen konstanten Wert. Bei einem Verhältnis (Länge:Durchmesser) = (360:1) ist auch sicher ein Einfluß der Entmagnetisierung zu vernachlässigen.

Für die durchzuführenden Reckversuche war es weiterhin wichtig zu prüfen, ob sich nicht allein durch das Einspannen in die Klemmbacken, wodurch die Probenenden zweifellos stark verformt werden, auch noch in der Probenmitte ein merkbarer Einfluß auf die magnetischen Meßgrößen ergibt. Entsprechende Versuche zeigten, daß das bei sorgfältiger Probenbehandlung, die vor allem Verbiegungen vermeidet, nicht der Fall ist. Ein Abschneiden der Enden nach dem Glühen dagegen verfälscht die Meßwerte, vor allem der ungereckten Drähte, ganz erheblich und in unkontrollierbarer Weise und wurde daher streng vermieden.

### Ergebnisse

Die im folgenden dargestellten Remanenzkurven zeigen die remanente Magnetisierung  $I_R$ , bezogen auf die Sättigungsmagnetisierung  $I_S$ , wie sie bei äußerem Feld  $H_a = 0$  in Abhängigkeit von der vorher angelegten und dann wieder entfernten Zugspannung  $P$  (kg/mm<sup>2</sup>) gemessen wurde.

a) Zunächst wurden Proben untersucht, die aus dem angelieferten, bereits geglühten Material durch eine weitere Glühbehandlung hervorgingen. Dazu wurden Nickeldrähte von 36 cm Länge in einem Ofen mit Wasserstoff als Schutzgas (eine Vergleichsglühung im Vakuum brachte dieselben Ergebnisse) rund 5 Std auf 1050° C gehalten und dann sehr langsam — mit einer Geschwindigkeit, die nie größer als 5°/min war — abgekühlt. Die eingetretene Rekristallisation vergrößerte den mittleren Korndurchmesser auf etwa 0,10 mm, wobei die mittlere

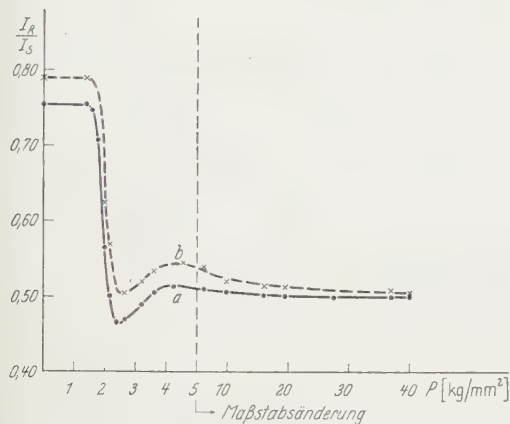


Fig. 1. Relative Remanenz als Funktion der vorher angelegten äußeren Recklast. Mittlere Korngröße 0,1 mm, Textur nach [111].  
a + 10° C; b - 35° C

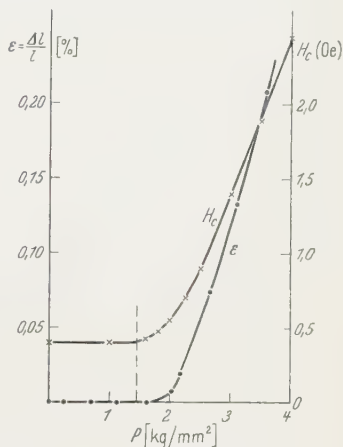


Fig. 2. Bleibende Dehnung und Koerzitivkraft als Funktion der vorher angelegten äußeren Recklast für das Material von Fig. 1 bei + 10° C

Korngröße in der Probenmitte etwas größer war als am Rand. Nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ausgeführte Röntgenaufnahmen zeigten, daß eine — allerdings schwache — Textur nach der [111]- und eine noch schwächere nach der [100]-Richtung vorlag. Die bei diesen Proben bei 10° C (Kühlwassertemperatur) und - 35° C (Kühlflüssigkeit an Stelle von Wasser) gemessenen Remanenzkurven sind in Fig. 1 dargestellt. Die Änderung der Sättigungsmagnetisierung mit der Temperatur ist selbstverständlich berücksichtigt, ebenso wurde die Widerstandsänderung der Induktionsspulen mit der Temperatur beachtet und kompensiert.

Mit zunehmender Verformung beginnt die Koerzitivkraft von 0,40 Oe an zu wachsen. Die Kurve, die das in Fig. 2 mit einer Meßgenauigkeit von 0,02 Oe zeigt, stammt vom selben Material wie die Remanenzkurve (Fig. 1) und die außerdem noch gemessene Spannungs-Dehnungskurve (bleibende Dehnung als Funktion der vorher angewandten Recklast), die ebenfalls in Fig. 2 eingezeichnet ist. Letztere liefert eine unmittelbare Einsicht in das plastische Verhalten der Nickel-

drähte, insbesondere geht aus ihr der Beginn der plastischen Verformung bei rund  $1,5 \text{ kg/mm}^2$  hervor, der innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem oberen Knickpunkt der Remanenzkurve und dem Fußpunkt der Koerzitivkraftkurve zusammenfällt.

Korngrößenbestimmungen mit zunehmender plastischer Verformung ergaben, daß auch im gereckten Zustand die Größe der Oberflächenkörner kleiner war als diejenige der probeninneren Körner. Der mittlere Korndurchmesser blieb während des Reckens nahezu gleich, jedoch wurden mit zunehmender Recklast bestimmte helle Flächen häufiger, die eine große Zahl von Ätzgrübchen aufwiesen. Dieser Befund deutet bereits auf die Ausbildung einer stärkeren Textur hin. Aus Röntgenaufnahmen ging dann klar hervor, daß die Zweifachtextur nach [111] und [100] durch das Recken verstärkt wurde, wobei die [111]-Textur stets deutlich überwog.

Von besonderem Interesse schien uns noch die Frage zu sein, ob sich magnetisch eine Zustandsänderung der Proben von der Oberfläche nach innen zu feststellen läßt. Dazu wurden die Drähte schrittweise dünner geätzt und gemessen. Für den geglühten Ausgangszustand änderte sich mit zunehmender Abätzung die Remanenz nicht, dagegen nahm die Koerzitivkraft etwas ab. Letzteres ist durch die radiale Korngrößenverteilung zu verstehen, denn kleinere Körner, wie sie nach obigem an der Oberfläche waren, besitzen eine höhere Koerzitivkraft als größere<sup>5</sup>. Die Konstanz der Remanenz deutet auf eine gleichbleibende Bereichverteilung und damit auch Textur nach dem Drahtinnern zu hin.

Bei den Proben, die kleinen Recklasten unterworfen waren, ergaben die Ätzversuche noch folgendes Ergebnis: Die Remanenz der Proben vor dem oberen Knickpunkt der Remanenzkurve bei rund  $1,4 \text{ kg/mm}^2$  (vgl. Fig. 1) änderte sich durch Abätzen ebensowenig wie die Remanenz der ungereckten Proben im Ausgangszustand. Die etwas nach diesem Knickpunkt liegenden und infolge der größeren Recklast gefallen Remanenzwerte stiegen jedoch durch das Abätzen — einer sehr dünnen Schicht bereits — wieder an. Das ist nur so zu verstehen, daß die bei  $P \geq 1,4 \text{ kg/mm}^2$  einsetzende plastische Verformung in den Oberflächenschichten der Probe beginnt. Die tieferliegenden Zonen werden zunächst nicht von der Abgleitung erfaßt und das Abätzen der Oberflächenschicht stellt den Ausgangszustand wieder her. Auf so ein Verhalten des Beginns der plastischen Verformung bei Polykristallen wurde schon von anderen Autoren hingewiesen<sup>6</sup>. Dieser Wiederanstieg der

<sup>5</sup> JENSEN, T. D., u. A. ZIEGLER: In F. PAWLEK: Magnetische Werkstoffe, S. 111f. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952. — MAGER, A.: Ann. Phys. **11**, 15 (1953).

<sup>6</sup> Zum Beispiel KARASHIMA, S.: Proc. 1st Jap. Congr. on Testing Mat., 59 (1958). — Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ. **16**, 55 (1959).

Remanenz trat aber nur bei sehr wenig verformten Drähten auf, bei denen die angewandten Recklasten etwa  $1,8 \text{ kg/mm}^2$  nicht überstiegen. Stärker gereckte Proben zeigten auch bei kräftigem Abätzen mit einer Querschnittsverminderung bis zu 50% keine Änderung der Remanenz mehr.

Die Koerzitivkraft wurde erst bei Proben, die mit mehr als  $2,5 \text{ kg/mm}^2$  gereckt waren, durch Abätzen nicht mehr geändert.

b) Nimmt man eine der stark, etwa mit  $20 \text{ kg/mm}^2$ , gereckten Proben des vorigen Abschnitts und unterwirft sie noch einmal einer fünfstündigen Glühung im Wasserstoffstrom bei  $1050^\circ \text{C}$ , so erhält sie dabei eine Struktur, die vom Ausgangszustand der geglühten Drähte in Abschnitt a) in wesentlichen Punkten verschieden ist. Das stark verformte Material erfährt wieder eine Rekristallisation, doch sind die rekristallisierten Körner diesmal noch größer (mittlerer Korndurchmesser etwa  $0,2 \text{ mm}$ ) und am Rande nicht kleiner als in der Drahtmitte.

Außerdem besitzen die rekristallisierten Drähte jetzt keine röntgenographisch feststellbare Textur mehr. Die Remanenzkurve, die mit Drähten dieser Struktur aufgenommen wurde, zeigt Fig. 3, *a*, in die zum Vergleich noch einmal die Kurve Fig. 1, *a* (jetzt als Fig. 3, *b* bezeichnet) mit dem früheren Ausgangszustand eingetragen ist. Der Unterschied, der dabei zutage tritt, ist sehr stark und zeigt die Strukturabhängigkeit der Remanenz in überzeugender Weise. Die Koerzitivkraft der neuen Drähte liegt im ausgeglühten Zustand bei etwa  $0,38 \text{ Oe}$  und beginnt diesmal schon bei Recklasten von rund  $1,0 \text{ kg/mm}^2$  zu wachsen, um dann parallel zur entsprechenden Kurve der Fig. 2 zu laufen. Das Analoge gilt für die Spannungs-Dehnungs-Kurve, deren Fließgrenze jetzt ebenfalls bei rund  $1,0 \text{ kg/mm}^2$  liegt.

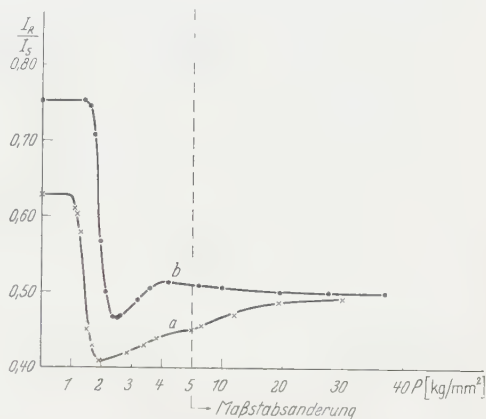


Fig. 3. Relative Remanenz als Funktion der vorher angelegten äußeren Recklast. *a* Mittlere Korngröße  $0,2 \text{ mm}$ , keine Textur,  $+10^\circ \text{C}$ . *b* Mittlere Korngröße  $0,1 \text{ mm}$ , Textur nach  $[111]$ ,  $+10^\circ \text{C}$  (identisch mit Kurve *a* in Fig. 1)

### Vergleich mit den früheren Arbeiten

Für den Vergleich unserer Ergebnisse mit denen früherer Arbeiten und für die nachfolgenden Überlegungen ist es zweckmäßig, die Remanenzkurven der Fig. 1 und 3 in verschiedene Bereiche einzuteilen, wie das schematisch in Fig. 4 geschehen ist.



**Bereich I.** Die von uns gemessenen Werte der Remanenz im geglähten Ausgangszustand (375 G bzw. 305 G) sind viel höher als die von REIMER<sup>3</sup> und FÖRSTER-STAMBKE<sup>1</sup> genannten (250 bis 260 G), während bei DEHLINGER-SCHOLL<sup>2</sup> gar kein Wert angegeben wird. Sorgfältigen Messungen von KERSTEN<sup>7</sup> entnimmt man aus Kurven für geglähten Nickel-draht eine Remanenz von 375 G bei Zimmertemperatur, was mit unseren Messungen Fig. 1, *a* übereinstimmt.

Die irreversible Remanenzänderung bei Recklasten schon unterhalb 0,5 kg/mm<sup>2</sup>, die FÖRSTER-STAMBKE<sup>1</sup> mitteilen, tritt in unseren Versuchen nicht auf. Es fällt uns schwer zu glauben, daß dieses Ergebnis von einer bei so niedriger Spannung einsetzenden plastischen Verformung herrühren soll, da eine entsprechend niedrige kritische Schubspannung selbst bei Nickel-Einkristallen noch nicht gefunden wurde<sup>8</sup>.

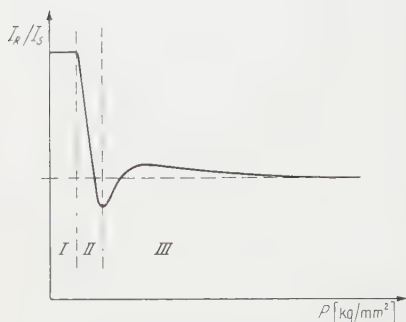


Fig. 4. Remanenzkurve schematisch, in verschiedene Bereiche eingeteilt (s. Text)

**Bereich II.** Der steile Remanenzabfall in diesem Bereich tritt bei DEHLINGER-SCHOLL<sup>2</sup> gar nicht auf, auch REIMER<sup>3</sup> erwähnt nichts dergartiges, bei FÖRSTER-STAMBKE<sup>1</sup> wird er in einem Fall für Belastungen über 1,3 kg/mm<sup>2</sup> angedeutet, doch verfolgen diese Autoren den Verlauf nur bis etwa 1,5 kg/mm<sup>2</sup> weiter.

**Bereich III.** Der Remanenzanstieg im Belastungsbereich zwischen rund 2,7 bis 5,0 kg/mm<sup>2</sup> von Fig. 1, *a* stimmt qualitativ mit dem von DEHLINGER-SCHOLL<sup>2</sup> bei diesen Recklasten gemessenen überein und dürfte sich auch mit dem von REIMER<sup>3</sup> erwähnten decken, bei FÖRSTER-STAMBKE<sup>1</sup> findet er sich nicht.

In diesem Zusammenhang möchten wir bemerken, daß wir bei einem Versuch, bei dem der Probendraht in der Meßspule selbst gereckt wurde, ein biege- und drehfreies Einspannen und Recken aber nicht garantiert werden konnte, eine Kurve erhielten, die der von DEHLINGER-SCHOLL<sup>2</sup> sehr ähnelte. Wir glauben daher, den Grund für die Abweichung ihrer Ergebnisse von unseren außer in einem anderen Ausgangszustand in einer nicht genügend definierten Probenbehandlung sehen zu dürfen.

Unsere Kurve Fig. 1, *a* stimmt bei höheren Recklasten gut mit der von DEHLINGER-SCHOLL<sup>2</sup> überein, in beiden Fällen erfolgt keine wesent-

<sup>7</sup> KERSTEN, M.: Z. Physik **71**, 553 (1931).

<sup>8</sup> HAASEN, P.: Phil. Mag. **3**, 384 (1958). — MEISSNER, J.: Z. Metallkde. **50**, 207 (1959).



liche Remanenzänderung mehr. Die bei  $-35^\circ$  gemessene Kurve (Fig. 1, *b*) zeigt aber ebenso wie Fig. 3, *a*, daß diese Konstanz der Remanenz offenbar an eine bestimmte Temperatur und Struktur gebunden ist. Bei hohen Recklasten streben allerdings auch die Kurven Fig. 1, *b* und 3, *a* demselben Remanenzwert zu wie Fig. 1, *a*. Dieser Endwert wird sehr nahe bei  $I_R = 0,50 \cdot I_s$  gefunden, in Übereinstimmung mit einer Angabe von KERSTEN<sup>7</sup>, der für sehr stark gereckte Drähte  $0,51 \cdot I_s$  findet, und in Widerspruch zu REIMER<sup>3</sup>, der einen Wert von  $0,55 \cdot I_s$  angibt.

### Deutung und Diskussion der Ergebnisse

**Bereich I. 1. Theoretischer Remanenzwert.** Für Proben mit isotroper Orientierungsverteilung läßt sich ein Remanenzwert theoretisch ableiten, wenn man annimmt, daß nach Aufmagnetisierung bis zur Sättigung bei Verringerung des Außenfeldes auf  $H_a = 0$  die Magnetvektoren sämtlicher Kristallite durch Drehprozesse in die der Drahtachse nächstgelegene leichteste Magnetisierungsrichtung einschwenken. Letztere ist bei Nickel mit seiner negativen Anisotropiekonstanten bei nicht zu hohen Temperaturen die  $[111]$ -Richtung, falls nicht durch Spannungen oder Felder andere Vorzugsrichtungen erzwungen werden, was wir im folgenden ausschließen wollen. Die zur Probenachse nächstgelegene  $[111]$ -Richtung eines Kristallits schließe mit ihr den Winkel  $\psi$  ein. Der Beitrag dieses Kristallits zur Remanenz der gesamten Probe, der durch die Magnetisierungskomponente in Achsenrichtung gegeben ist, hat dann den Wert  $i_R = I_s \cos \psi$  ( $I_s$  = Sättigungsmagnetisierung).  $\psi$  liegt dabei zwischen Null und einem Maximalwert  $\psi_m$ , der durch den Winkel zwischen einer  $[111]$ -Richtung und einer  $[100]$ -Richtung gegeben ist, also  $\cos \psi_m = \sqrt{3}/3$ .

Die Gesamtremanenz erhalten wir durch Mittelung über alle möglichen  $\psi$ :

$$\frac{I_R}{I_s} = \overline{\cos \psi} = \frac{\iint \cos \psi \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\iint \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}.$$

Die beiden Doppelintegrale erstreckt man dabei günstigerweise nur über einen Kugeloctanten. Für die Auswertung hat man noch  $\psi$  durch  $\vartheta$  und  $\varphi$  auszudrücken, wofür man mittels sphärischer Trigonometrie die Beziehung findet:

$$\cos \psi = \frac{\sqrt{3}}{3} (\sin \vartheta (\cos \varphi + \sin \varphi) + \cos \vartheta).$$

Damit erhält man:

$$\frac{I_R}{I_s} = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,866.$$

**2. Die Abweichungen vom theoretischen Wert.** Der experimentelle Remanenzwert war im Fall von Fig. 1, *a*  $I_R = 375 \pm 5$  G für  $+10^\circ\text{C}$ , von Fig. 3, *a* für dieselbe Temperatur  $I_R = 305 \pm 5$  G. Für diese Temperatur

beträgt die Sättigungsmagnetisierung von Nickel  $I_s = 490$  G, so daß  $I_R/I_s = 0,765$  bzw.  $0,625 \pm 0,02$  wird. Die Werte liegen etwa 12% bzw. 28% unter dem oben angegebenen theoretischen Wert, der unter den dort gemachten Voraussetzungen angenommen werden müßte. Wir sehen zwei Gründe für die bestehende Abweichung:

a) Es können immer noch, zusätzlich zu den magnetostriktiven Spannungen (maximal etwa  $0,7 \text{ kg/mm}^2$ ), Restspannungen vorhanden sein, deren Energie in die Größe der Kristallenergie kommt.

b) An den Korngrenzen und insbesondere auf der Probenoberfläche werden sich Schließungsbereiche ausbilden und Hauptbereiche, in denen die Magnetisierung mit der ursprünglichen Sättigungsmagnetisierung einen stumpfen Winkel einschließt (inverse Bereiche), damit die sonst infolge magnetischer Oberflächenladungen auftretende hohe magneto statische Energie möglichst klein wird. Diese Erscheinung wurde von SHUR u.a.<sup>9</sup> an Nickel im Remanenzpunkt experimentell belegt.

Den an zweiter Stelle genannten Grund halten wir für den entscheidenden. Er erlaubt es auch, zwanglos den Unterschied in den Remanenzwerten der beiden strukturverschiedenen Proben von Fig. 1, a und 3, a zu verstehen.

Unsere oben gemachte Annahme, daß in jedem Kristallit die Magnetvektoren in der achsennächsten leichtesten Richtung liegen, hätte nämlich magnetische Ladungen an den Korngrenzen und damit eine erhebliche Streufeldenergie zur Folge. Das wird z.B. dann vermieden wenn sich die Magnetvektoren im einzelnen Korn so auf die leichtesten Richtungen verteilen, daß jedes Korn dieselbe Magnetisierung in Achsenrichtung besitzt. Wie man leicht zeigt<sup>10</sup>, ist in diesem Fall bei isotroper Kornverteilung  $I_R = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot I_s = 0,58 \cdot I_s$ . Damit ist der am grobkörnigen Material gefundene Wert  $I_R = 0,62 \cdot I_s$  zu vergleichen.

Ein anderer Deutungsweg wäre noch folgender. Wir wollen versuchsweise annehmen, daß in einer Oberflächenschicht des texturlosen, grobkörnigen Materials von Fig. 3, a durch Schließungsbereiche und inverse Bereiche die pauschale Magnetisierung im Remanenzpunkt verschwindet, der gesamte unter dieser Oberflächenschicht liegende innere Teil der Drahtprobe aber die oben berechnete remanente Magnetisierung  $I_R = 0,866 \cdot I_s$  besitzt. Soll die gesamte Probe die gemessene Remanenz  $I_R = 305$  G besitzen, so errechnet man leicht für die Dicke der eingeführten Oberflächenschicht einen Wert von etwa 0,08 mm. Es würde somit, auch wenn die Remanenz in der Oberfläche etwas größer als Null ist, was wahrscheinlich der Fall ist, eine Außenzone verminderter Remanenz von etwa 0,10 mm Tiefe genügen, um den beobachteten Remanenzwert herbeizuführen.

Besitzt eine Probe eine Textur nach der Richtung der leichtesten Magnetisierung, wie es für das Material von Fig. 1, a der Fall ist, so hat das zweierlei zur Folge:

<sup>9</sup> SHUR, JA. S., V. R. ABELS u. V. A. ZAIKOVA: Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. fiz. 21, 1149 (1957).

Einmal wird sich der Remanenzwert deshalb erhöhen, weil keine isotrope Orientierungsverteilung mehr vorliegt, sondern eine solche, die die leichte Magnetisierungsrichtung bevorzugt. Eine Rechnung analog der oben ausgeführten, die das berücksichtigt, würde jetzt  $I_R > 0,866 \cdot I_s$  liefern. Zum andern aber werden dadurch, daß jetzt infolge der Textur die Zahl der Körner mit Magnetisierungsvektoren senkrecht zur Probenoberfläche abnimmt, weniger Schließungsbereiche und inverse Bereiche an der Oberfläche auftreten, was deren remanenzverkleinernde Wirkung abschwächt. Eine Abschätzung zeigt wieder, daß dieser zweite Effekt den erstgenannten überwiegt. Eingehendere Betrachtungen zu dieser Frage sind erst nach weiteren Experimenten sinnvoll.

Die remanenzverkleinernde Wirkung sowohl restlicher innerer Spannungen wie der diskutierten Oberflächenbereiche muß abnehmen, wenn man die Messungen bei tieferer Temperatur vornimmt, da hierbei die Kristallenergie von Nickel stark anwächst. Sie beträgt bei  $-35^\circ\text{C}$  schon das zwei- bis dreifache ihres Wertes bei  $+10^\circ\text{C}$ . Tatsächlich erhielten wir mit der Probe von Fig. 1, *a* bei  $-35^\circ\text{C}$  relative Remanenzwerte von etwa 0,80, entsprechend einer wahren Remanenz von 390 G (vgl. Fig. 1, *b*). Es ist zu erwarten, daß man bei noch tieferen Temperaturen immer näher an den theoretisch erwarteten Remanenzwert herankommt, der also keineswegs  $0,5 \cdot I_s$  beträgt, wie man das manchmal angegeben findet<sup>10</sup>.

3. *Ende des Bereichs I.* Reckt man die geglühten Nickeldrähte mit langsam immer größer werdenden Recklasten, so treten irreversible Remanenzänderungen erst nach einer gewissen Minimallast auf, die für die Drähte nach Fig. 1, *a* etwa  $1,4 \pm 0,1 \text{ kg/mm}^2$ , für die nach Fig. 3, *a* etwa  $1,0 \pm 0,1 \text{ kg/mm}^2$  beträgt. Bei denselben Recklasten beginnt innerhalb der Meßgenauigkeit der Anstieg der Koerzitivkraft und die plastische Verformung. Wir können danach wohl sagen, daß gleichzeitig mit der plastischen Verformung ein irreversibler Remanenzabfall einsetzt, der den Beginn der plastischen Vorgänge, sehr empfindlich sogar, anzeigt. Der verschiedene Fließbeginn in den beiden untersuchten Materialien, bei  $1,4$  und bei  $1,0 \text{ kg/mm}^2$ , hat seine Ursache in den Strukturunterschieden, und zwar ist die Fließgrenze von Polykristallen um so größer, je kleiner das mittlere Korn ist<sup>11</sup>. Die aus der gemessenen Fließgrenze des grobkörnigen Materials mit dem größtmöglichen Orientierungsfaktor<sup>12</sup> von  $\mu = 0,5$  folgende Schubspannung für die am günstigsten orientierten Körner liegt zudem ganz nahe bei der kritischen Schubspannung von Nickeleinkristallen<sup>8</sup>.

**Bereich II.** Mit dem Beginn der plastischen Verformung findet in einem engen Recklastintervall von etwa  $\Delta P = 1 \text{ kg/mm}^2$  bei  $+10^\circ\text{C}$

<sup>10</sup> Zum Beispiel BOZORTH, R.: Ferromagnetism, S. 502ff. New York: Van Nostrand 1951.

<sup>11</sup> Zum Beispiel CARREKER, R.P., u. W.R. HIBBARD: Acta metallurg. 1, 654 (1953). — KOCKS, U.F.: Acta metallurg. 7, 131 (1959).

<sup>12</sup> Vgl. SCHMID, E., u. W. BOAS: Kristallplastizität. Berlin: Springer 1935.

ebenso wie bei  $-35^{\circ}\text{C}$  ein starker Remanenzabfall statt (Fig. 1, *a, b*, Fig. 3, *a, b*). Die relative Remanenz  $I_R/I_s$  sinkt dabei um etwa 40% ihres Anfangswertes. Die plastische Dehnung, die parallel dazu erfolgt, beträgt nur 0,07%. Dieser Sachverhalt wirft zwei Fragen auf:

a) Wie können überhaupt so kleine Recklasten ( $1,4 \leq P \leq 2,5 \text{ kg/mm}^2$ ) bzw. ( $1,0 \leq P \leq 1,9 \text{ kg/mm}^2$ ) die Verteilung der Magnetisierung im Remanenzpunkt beeinflussen? Man überlegt sich nämlich leicht, daß bei  $-35^{\circ}\text{C}$  mindestens Spannungen von  $2 \text{ kg/mm}^2$  in  $[110]$ -Richtung nötig sind, damit die Spannungsenergie in die Größenordnung der Kristallenergie kommt. Die Wirkung der Spannungen macht sich aber im Versuch (Fig. 1, *b*) schon viel früher bemerkbar.

b) Welcher Vorgang kann die beobachtete Größe des Remanenzabfalls verursachen?

Die erste Frage hängt eng mit dem Problem zusammen, wie sich die plastische Verformung und insbesondere deren Anfang in Vielkristallen abspielt. Verschiedene Untersuchungen<sup>6, 13</sup> deuten darauf hin, daß in den ersten Phasen der plastischen Verformung keineswegs in allen Kristalliten die im allgemeinen Fall notwendigen 5 Gleitsysteme betätigt werden<sup>14</sup>, sondern daß vielmehr nur Einfach- oder Doppelgleitung erfolgt. Nach Beobachtungen an grobkörnigem Kupfer<sup>15</sup> ist bei kleinen Dehnungen die Abgleitung nahe den Korngrenzen am kleinsten. Das ist am einfachsten durch die Annahme zu verstehen, daß die Bewegung der Versetzungen an den Korngrenzen blockiert wird<sup>16</sup>. Die aufgestauten Versetzungen erzeugen in ihrer Umgebung Spannungen, die leicht von solcher Größe sind, daß sie die Richtung der Magnetisierung bestimmen können<sup>17</sup>.

Wir sehen damit, daß bereits bei Beginn der plastischen Verformung lokal, nämlich an den Korngrenzen, so große innere Spannungen entstehen, wie sie zur Beeinflussung der Magnetisierung nötig sind.

Diese Tatsache kann auch der Schlüssel zur Beantwortung der oben gestellten Frage b) sein. Die Spannungen an den Korngrenzen stören die Magnetisierungsverhältnisse, so daß das innere Streufeld anwächst. Um die damit notwendig verbundene Vergrößerung der magneto-statischen Energie zu vermeiden, werden sich Schließungsbereiche ausbilden, wie es gerade an Korngrenzen mit Bitterfiguren oft zu beobachten ist. Damit wird die Gesamtmagnetisierung verkleinert und die Wirkung bereits niedriger Spannungen qualitativ verständlich. Quantitativ lassen sich die Verhältnisse erst durch weitergehende Versuche fassen.

<sup>13</sup> Kocks, U.F.: Acta metallurg. **6**, 85 (1958). — HARGREAVES, M.E.: J. Austr. Inst. Met. **1**, 125 (1956).

<sup>14</sup> MISES, R. v.: Z. angew. Math. Mech. **8**, 161 (1928). — TAYLOR, G.I.: J. Inst. Metals **62**, 307 (1938).

<sup>15</sup> HIBBARD, W.R.: Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs. **180**, 52 (1949).

<sup>16</sup> Vgl. THOMAS, D.A., u. L. AVERBACH: Acta metallurg. **7**, 69 (1959).

<sup>17</sup> Vgl. KRÖNER, E.: Kontinuumsstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.



Zum Schluß dieses Abschnitts wollen wir noch einen Gedanken im Sinn einer Arbeitshypothese zur Deutung der Ausdehnung des Recklastbereichs, in dem der Remanenzabfall stattfindet, anführen. Nimmt man an, daß bei der Zugspannung  $P_1$  die am günstigsten orientierten Körner zu gleiten beginnen, so wird das bei den ungünstig, nämlich nach  $[111]$  orientierten, bei einer Spannung  $P_2$  der Fall sein, die sich angenähert aus  $P \cdot \mu = \text{const}$  berechnet<sup>18</sup>:  $P_1 \mu_{\max} = P_2 \mu_{\min}$ . Die Orientierungsfaktoren  $\mu = \cos \kappa \cos \lambda^*$  sind geometrisch bestimmte Größen, und zwar ist:  $\mu_{\max} = 0,50$ ,  $\mu_{\min} = 2/3 \sqrt{6} = 0,272$ .  $P_1$  entnehmen wir unseren Versuchen zu  $1,4 \text{ kg/mm}^2$ , bzw.  $1,0 \text{ kg/mm}^2$  (Fig. 3); damit wird  $P_2 = 2,47$  bzw.  $1,84 \text{ kg/mm}^2$  und das stimmt gut mit der Abszisse des betreffenden Minimums überein. Das Minimum wäre damit jener Punkt, bei dem sämtliche Körner des Materials abzugleiten begonnen haben.

**Bereich III.** Der Verlauf der Remanenzkurve für die beiden strukturverschiedenen Proben der Fig. 3 unterscheidet sich in diesem Bereich merklich. Während im Fall des isotropen grobkörnigen Materials die Remanenz langsam einem Endwert zustrebt, durchläuft sie bei dem texturbetafften feinerkörnigen Material ein deutliches relatives Maximum (vgl. Fig. 1), um sich dann ebenfalls einem Endwert zu nähern und zwar schneller bei höherer Temperatur ( $+10^\circ \text{C}$ ) als bei tiefer ( $-35^\circ \text{C}$ ). Das Gemeinsame beider Proben ist, daß die Remanenz nach ihrem Minimalwert wieder ansteigt und schließlich nach starker plastischer Verformung einen Wert erreicht, der in beiden Fällen nahezu gleich ist und  $I_R = 0,5 \cdot I_s$  beträgt.

Zwei Vorgänge seien genannt, die für den Remanenzanstieg verantwortlich sein können. Der eine wird schon von DEHLINGER und SCHOLL zur Deutung der von ihnen beobachteten Remanenzzunahme angegeben, nämlich die sog Biegegleitung. Darunter versteht man die mit dem Gleiten nach einzelnen Gleitrichtungen verbundenen Gitterdrehungen, wodurch Richtungen leichter Magnetisierbarkeit zur Stabachse hin gedreht werden. Sie müßte auch in der Ausbildung einer Textur zum Ausdruck kommen und gerade das läßt sich bei stärkerer Verformung in unseren Röntgenaufnahmen deutlich erkennen. Unsere Versuche reichen allerdings noch nicht aus, um sagen zu können, ob bereits bei Recklasten zwischen  $1,4$  bis  $6,5 \text{ kg/mm}^2$  eine merkliche Texturzunahme erfolgt. Auf jeden Fall aber muß eine spätere vollständige Beschreibung der Vorgänge das Auftreten einer Textur nach starker Verformung berücksichtigen, was vor allem wieder die Bereichsstruktur auf der Oberfläche beeinflussen sollte.

\*  $\kappa$  = Winkel zwischen Zugrichtung (= Drahtachse) und Gleitebenennormale;  
 $\lambda$  = Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitrichtung.

<sup>18</sup> Vgl. SEEGER, A.: Handbuch der Physik, Bd. VII/2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.



Der zweite Vorgang besteht in der mit zunehmender Verformung fortschreitenden Ausbildung innerer Spannungen.

Sollte unsere oben ausgesprochene Vermutung zutreffen, daß im Minimum der Remanenzkurve gerade sämtliche Körner von der plastischen Gleitung erfaßt werden, so müßten bei zunehmender Verformung immer näher an der Achse gelegene Gleitrichtungen betätigt werden; außerdem wird in steigendem Maß Mehrfachgleitung und nichtoktaedrische Gleitung erfolgen. Welche Spannungen entstehen dabei im einzelnen Korn? Die ersten quantitativen theoretischen Aussagen hierzu stammen wohl von GREENOUGH<sup>19</sup>, der für KFZ Metalle zu einer Aussage darüber gelangt, welche Körner nach der plastischen Verformung unter Zug, welche unter Druck zurückbleiben. Doch dürfte die ursprüngliche Form der Theorie, obwohl REIMER sie an Kupfer zu bestätigen glaubte<sup>20</sup>, nach den Untersuchungen von GLOCKER, MACHERAUCH und LEIBER<sup>21</sup> nicht haltbar sein. Diese Autoren fanden vielmehr an Al, Cu und neuerdings auch an Ni<sup>22</sup>, daß sich nach einachsiger Zugbeanspruchung den Eigenspannungen eine Druckspannung erster Art an der Oberfläche überlagert, was bereits GREENOUGH nach seinen eigenen Messungen vermutet hatte.

Nimmt man einen auf diese Weise entstandenen einachsigen Spannungszustand an<sup>23</sup>, bei dem außerdem noch die Hälfte der Kristallite unter Zug, die Hälfte unter Druck steht, so folgt damit für die Remanenz sofort  $0,50 \cdot I_s$ . Während unsere Messungen für die stark verformten Proben und auch ältere von KERSTEN<sup>7</sup> diesen Wert liefern, leitet REIMER<sup>3</sup> aus der Greenoughschen Theorie, also wohl zu Unrecht, einen Wert von  $0,55 \cdot I_s$  ab.

Wir wollen noch kurz darlegen, daß es zu einem Verständnis der Remanenz notwendig ist, sich über die Verteilung der inneren Spannungen anderweitig Kenntnis zu verschaffen, so wie das eben angedeutet worden ist. Dazu zeigen wir, daß aus einer gemessenen relativen Remanenz von 0,5 allein auch dann kein Schluß auf einen herrschenden Spannungszustand gezogen werden kann, wenn man weiß, daß die inneren Spannungen die Kristallenergie weit überwiegen. Eine Verteilungsfunktion  $f(\vartheta)$  der Magnetisierungsvektoren ( $\vartheta$  = Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung und Stabachse) mit der Eigenschaft, daß sie eine relative Remanenz  $1/2$  ergibt, hat nämlich der Bedingungs-  
gleichung zu genügen:

$$\frac{1}{2} = \frac{\int_0^{\pi/2} f(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^{\pi/2} f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta},$$

<sup>19</sup> GREENOUGH, G. B.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **197**, 556 (1949).

<sup>20</sup> REIMER, L.: In W. KÖSTER, Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

<sup>21</sup> MACHERAUCH, E., u. P. MÜLLER: Naturwiss. **44**, 389 (1957). — GLOCKER, R., u. E. MACHERAUCH: Naturwiss. **44**, 532 (1957). — LEIBER, O., u. E. MACHERAUCH: Naturwiss. **45**, 35 (1958). — MACHERAUCH, E.: Naturwiss. **45**, 125 (1958).

<sup>22</sup> MACHERAUCH, E.: Private Mitteilung. — KOLB, K., u. E. MACHERAUCH: Naturwiss. **46**, 624 (1959).

<sup>23</sup> Vgl. auch REIMER, L.: Z. angew. Phys. **7**, 332 (1955).

wenn man annimmt, daß die Magnetisierungsvektoren nur auf einer Halbkugel um die Stabachse verteilt sein dürfen. Mit  $f(\vartheta) = F(\cos \vartheta)$  und  $\cos \vartheta = x$  läßt sich das umschreiben in  $\int_0^1 F(x) (2x - 1) dx = 0$ , was z.B. von allen Funktionen  $F(x)$  erfüllt wird, für die gilt:  $F(x) = F(1 - x)$ . Das ist auch für die isotrope Verteilung der Fall, für die  $f = F = 1$  ist. Wir ersehen aus dieser kurzen Betrachtung, daß es unendlich viele Verteilungen  $f(\vartheta)$  gibt, die alle auf eine relative Remanenz von 0,5 führen. Es wäre denkbar, daß im Fall der Kurve Fig. 1, a, wo schon nach kleinen Verformungen der Endwert der relativen Remanenz von 0,5 angenommen wird, bei zunehmender Verformung zwar Textur und inneres Spannungssystem sich ändern, jedoch die relative Remanenz konstant bleibt.

### Schluß

Wir können nach unseren Untersuchungen sagen, daß die Remanenz eine Größe ist, die sehr empfindlich von der Struktur eines Materials abhängt. Verlässliche Aussagen erfordern daher ein gleichzeitiges Studium der Magnetisierung und der strukturellen Eigenschaften, wozu in dieser Arbeit die ersten Schritte getan wurden. Die Tatsache, daß die Strukturabhängigkeit bereits in den Anfangsstadien der plastischen Dehnung ( $\varepsilon \leq 0,05\%$ ) besonders groß ist, läßt weitere Untersuchungen gerade dieses Bereichs aussichtsreich erscheinen. Dabei wird man in verstärktem Maß das plastische Verhalten des Materials und die magnetische Bereichstruktur berücksichtigen müssen. Eine Übertragung der Messungen auf Einkristalle wird zweifellos für eine Beantwortung der mit dieser Arbeit aufgeworfenen Fragen von großer Bedeutung sein.

Die Verfasser danken Herrn Professor ROLLWAGEN für sein stets förderndes Entgegenkommen bei dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung apparativer Hilfe.

From the Department of Electrical Communication Engineering Indian Institute of Science, Bangalore, India

## Phase change on transmission of microwaves through metal disc delay dielectrics

By

C. DHANALAKSHMI and S.K. CHATTERJEE

With 2 Figures in the Text

(Received October 17, 1959)

Expressions for the phase change  $\Phi$  suffered by microwaves when transmitted through an artificial dielectric composed of metallic discs arranged in a three-dimensional array have been derived with different approaches as follows (i) molecular theory, (ii) electromagnetic theory and (iii) transmission line theory. The phase change depends on the distance  $t$  that the wave traverses inside the dielectric and also the spacing  $d$  between centre to centre of any two adjacent discs in the three principal directions. Molecular theory indicates  $\Phi$  as an increasing function of  $t$ , whereas, the other two theories indicate  $\Phi$  as an oscillatory function of  $t$ . The transmission line theory also exhibits  $\Phi$  to be real or imaginary depending on  $t$ . Experimental values of  $\Phi$  as a function of  $t$  have been obtained with the help of a microwave (3.2 cms wavelength) interferometer for two dielectrics having  $d$  as 1.91 cms and 2.22 cms respectively.

### I. Introduction

Considerable<sup>1-13</sup> work has been done on the design of microwave lenses using different types of artificial dielectrics with particular reference to the study of their refractive indices. When a plane electromagnetic wave is incident on an artificial dielectric, the fields set up in the immediate vicinity of the interface of the dielectric and air involve a reactance component<sup>14</sup>. This reactive field component changes the phase of the reflected and transmitted waves. If the properties of

<sup>1</sup> KOCK, W.E.: Bell. Syst. Techn. J. **27**, 58 (1948).

<sup>2</sup> BROWN, J.: Proc. Inst. Electr. Engrs., Part III **97**, 45 (1950). — Microwave lenses, p. 40. London: Methuen & Co. 1953.

<sup>3</sup> COHN, S.B.: J. Appl. Phys. **20**, 257 (1949).

<sup>4</sup> COHN, S.B.: J. Appl. Phys. **21**, 674 (1950).

<sup>5</sup> WHITEHEAD, E.A.N.: J. Inst. Electr. Engrs. Part III **98**, 133 (1951).

<sup>6</sup> COHN, S.B.: J. Appl. Phys. **24**, 839 (1953).

<sup>7</sup> KOCK, W.E.: Proc. Inst. Radio Engrs. **34**, 826 (1946).

<sup>8</sup> JONES, S.S.D., and J. BROWN: Nature, Lond. **163**, 324 (1949).

<sup>9</sup> KOCK, W.E.: Proc. Inst. Radio Engrs. **37**, 852 (1949).

<sup>10</sup> WILKES, G.: Proc. Inst. Radio Engrs. **36**, 206 (1948).

<sup>11</sup> COHN, S.B.: Proc. Inst. Radio Engrs. **41**, 1177 (1953).

<sup>12</sup> BROWN, J., and W. JACKSON: Proc. Inst. Electr. Engrs. Part B **102**, 37 (1955).

<sup>13</sup> SURFT, W.B., and T. J. HIGGINS: Proc. N. E. C. **9**, 825 (1953).

<sup>14</sup> CARLSON, J.F., and A.E. HEINS: Quart. Appl. Math. **4**, 313 (1947).

an artificial dielectric are to be fully specified, a knowledge of the phase change undergone by the reflected and transmitted waves is essential. FARNELL<sup>15,16</sup> has done some work on the phase distribution and axial phase anomaly for microwave lenses. However, there seems to be a lack of attention paid to the study of phase shift suffered by microwaves when transmitted through an artificial dielectric.

The object of the present paper is to present a brief report of the theoretical and experimental investigations carried out to determine the phase shift undergone by a normally incident plane wave ( $\lambda = 3.2$  cms) when transmitted through a metallic disc delay dielectric as a function of the path length  $t$  inside the dielectric traversed by the wave. The present report forms a part of the investigations on artificial dielectrics at microwave frequencies, reported elsewhere<sup>17, 18</sup>.

## II. Theoretical

**1. Molecular approach.** As explained by KOCK<sup>1</sup>, the properties of an artificial dielectric can be studied with the help of DEBYE'S molecular theory<sup>19</sup>. The Debye relations for the dielectric constant  $\epsilon_r$  and permeability  $\mu_r$  of a material are as follows

$$\epsilon_r = 1 + \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0}, \quad (1)$$

$$\mu_r = 1 + \frac{N\alpha_m}{\mu_0} \quad (2)$$

where,  $\epsilon_0$  and  $\mu_0$  represent the dielectric constant and permeability of the free space respectively and  $N$  represents the number of elements per unit volume. The electric ( $\alpha_e$ ) and magnetic ( $\alpha_m$ ) polarisabilities depend on the shape of the elements in the dielectric. For a conducting circular disc of radius  $a$  when the wave is incident such that the electric field is parallel to the face of the disc,  $\alpha_e$  is given by the following expression<sup>20</sup>

$$\alpha_e = \frac{16a^3\epsilon_0}{3}. \quad (3)$$

So,

$$\epsilon_r = 1 + \frac{16a^3N}{3}. \quad (4)$$

In deriving the eq. (4), it is assumed that the atmosphere composing the dielectric is very rarefied that is the field inside the dielectric is only due to the incident field. But in the case of a denser medium, the field in the dielectric is not only due to the incident field, but also due to

<sup>15</sup> FARNELL, G. W.: *Canad. J. Phys.* **36**, 935 (1958).

<sup>16</sup> FARNELL, G. W.: *J. Opt. Soc. Amer.* **48**, 643 (1958).

<sup>17</sup> CHATTERJEE, S. K., and B. VASUDEVA RAO: *J. Ind. Inst. Sci.* **37**, 304 (1955).

<sup>18</sup> VASUDEVA RAO, B.: *J. Ind. Inst. Sci.* **41**, 36 (1959).

<sup>19</sup> DEBYE, P.: *Polar Molecules*. Dover Publication.

<sup>20</sup> SMYTHE, W. R.: *Static and Dynamic Electricity*. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Co. Inc.

that of the neighbouring elements and hence the Debye relation [eq. (4)] is modified to the Clausius-Mossotti relation

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{32}{9} N a^3}{1 - \frac{16}{9} N a^3} \quad (5)$$

The discs used in the present investigations are very thin (0.4 mm) and the wave is propagated in a direction normal to the disc faces and the polarisation of the incident wave is such that the magnetic field is parallel to the disc faces. So,  $\mu_r = 1$  and  $\alpha_m = 0$ . Hence, the contribution to the dielectric constant is only due to  $\alpha_e$ .

If  $d$  represents the distance between the centre to centre of any two adjacent discs in any of the three principal directions of the dielectric, eq. (5) reduces to the relation<sup>2</sup>.

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{32}{3} \frac{a^3}{d^3}}{1 - \frac{16}{3} \frac{a^3}{d^3}} \quad (6)$$

and eq. (4) reduces to

$$\epsilon_r = 1 + 16 \frac{a^3}{d^3} \quad (7)$$

When a plane wave of wavelength  $\lambda$  is incident in the plane of the dielectric sample, the dielectric constant is related to the path length  $t$  traversed by the wave inside the dielectric and the phase shift  $\Delta$  undergone by the transmitted wave as follows<sup>21</sup>

$$\epsilon_r = \left(1 + \frac{\Delta}{t}\right)^2 \quad (8)$$

The phase shift  $\Phi$  in radians  $\left(\Phi = \frac{2\pi \Delta}{\lambda}\right)$  is then expressed in terms of  $t$ ,  $a$  and  $d$  by combining equations (6) and (7) with (8) as follows

$$\Phi \text{ (CLAUSIUS-MOSSOTTI)} = \frac{2\pi t}{\lambda} \left[ \left\{ \frac{1 + \frac{32}{3} \frac{a^3}{d^3}}{1 - \frac{16}{3} \frac{a^3}{d^3}} \right\}^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (9)$$

$$\Phi \text{ (DEBYE)} = \frac{2\pi t}{\lambda} \left[ \left\{ 1 + \frac{16 a^3}{d^3} \right\}^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (10)$$

which yield

$$\frac{\Phi \text{ (Cl-Mo)}}{\Phi \text{ De}} = \frac{\left( \frac{1 + 2\kappa}{1 - \kappa} \right)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + 3\kappa)^{\frac{1}{2}} - 1} = \delta \quad (11)$$

where,

$$\kappa = \frac{16}{3} \frac{a^3}{d^3}$$

<sup>21</sup> MONTGOMERY, C. G.: Technique of microwave measurements, p. 592. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Co. Inc. 1947.



The factor  $\delta$  may be considered to represent the effect of the internal field, that is the effect of interaction between elements (discs) on  $\Phi$ .

**2. Electromagnetic theory.** A three-dimensional array of metallic discs arranged in the three principal directions indicated by the three base vectors  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  is shown in Fig. 1.

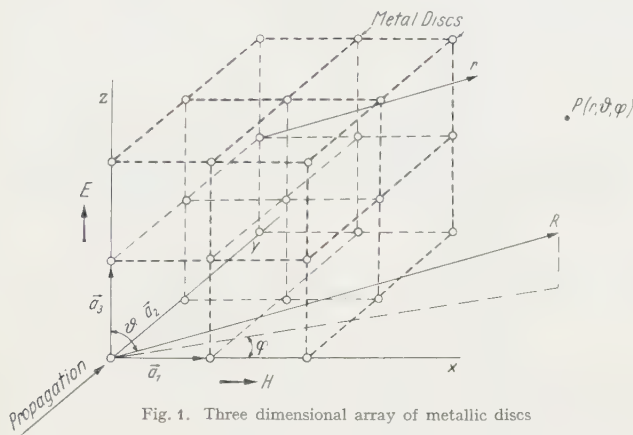


Fig. 1. Three dimensional array of metallic discs

If a plane wave incident normally on any of the discs of the array induces by edge diffraction electric ( $\vec{E}^0$ ) and magnetic ( $\vec{H}^0$ ) fields on the surface  $\Sigma$  of the disc of the array away from the source, it may be assumed that  $\vec{E}^0$  and  $\vec{H}^0$  produce sheet magnetic ( $\vec{M}$ ) and sheet electric ( $\vec{J}$ ) currents on the surface according to the relation<sup>22</sup>

$$\left. \begin{aligned} \vec{M} &= -\vec{n} \times \vec{E}^0 \\ \vec{J} &= +\vec{n} \times \vec{H}^0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

where,  $\vec{n}$  represents the outward unit normal vector. If  $\vec{J}$  and  $\vec{M}$  exist on the surface  $\Sigma$ , then magnetic ( $\vec{A}^H$ ) and electric ( $\vec{A}^E$ ) vector potentials at a point within the surface  $\Sigma$  are given by the following relations

$$\vec{A}^E = \frac{1}{4\pi} \int_{\Sigma} \vec{M} \frac{\exp(i k r')}{r'} d\Sigma, \quad (13)$$

$$\vec{A}^H = \frac{1}{4\pi} \int_{\Sigma} \vec{J} \frac{\exp(i k r')}{r'} d\Sigma \quad (14)$$

where,  $r'$  represents the distance of the point from a surface element  $d\Sigma$ . The radiated electric and magnetic field intensities at any point

<sup>22</sup> SCHELKUNOFF, S.A.: Bell. Syst. Techn. J. **15**, 93 (1936).

$P(r, \vartheta, \varphi)$  is then given by the following relations<sup>23</sup>

$$\vec{E} = i\omega\mu\vec{A}^H - \frac{1}{i\omega\varepsilon}\nabla\nabla\cdot\vec{A}^H - \nabla\times\vec{A}^E, \quad (15)$$

$$\vec{H} = i\omega\varepsilon\vec{A}^E - \frac{1}{i\omega\mu}\nabla\nabla\cdot\vec{A}^E + \nabla\times\vec{A}^H. \quad (16)$$

At microwave frequencies  $\vec{M}=0$ , hence  $\vec{A}^E=0$ . So,

$$\vec{E} = i\omega\mu\vec{A}^H - \frac{1}{i\omega\varepsilon}\nabla\nabla\cdot\vec{A}^H, \quad (17)$$

$$\vec{H} = \nabla\times\vec{A}^H. \quad (18)$$

If  $\vec{H}^0$  is known the above relations enable the calculation of the electric field intensity at  $P$  due to a disc in terms of the amplitude  $\Gamma$  of the surface current.

If all the discs in the array (Fig. 1) are uniformly illuminated, then the field intensity at  $P$  is given by the relation<sup>24</sup>

$$|E| \exp(i\Phi) = \Gamma f_1 f_2 f_3 \frac{\exp i(kR - \omega t)}{R} \quad (19)$$

where  $\Phi$  represents the complex phase factor of the transmitted wave. The complex phase factor  $f_1 f_2 f_3$  introduced by the array of discs is

$$f_s = \sum_{j_s=0}^{n_s} \exp(-ij_s\gamma_s) = \frac{\sin \frac{n_s\gamma_s}{2}}{\sin \frac{\gamma_s}{2}} \exp\left[-i(n_s-1)\frac{\gamma_s}{2}\right] \quad (20)$$

where,  $s = 1, 2, 3$  and  $n_s \geq 1$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{2\pi a_1}{\lambda} \sin \vartheta \cos \varphi + \alpha_1 \\ \gamma_2 &= \frac{2\pi a_2}{\lambda} \sin \vartheta \sin \varphi + \alpha_2 \\ \gamma_3 &= \frac{2\pi a_3}{\lambda} \cos \vartheta + \alpha_3 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  indicate the phase of any disc relative to an adjacent disc on the axes defined by  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  respectively and  $a_1, a_2, a_3$  represent the spacings between the centre to centre of any two adjacent discs along the  $x, y, z$  axes respectively. In the present case,

$$a_1 = a_2 = a_3 = d$$

$$\alpha_1 = \alpha_3 = 0$$

and hence  $f_3 = 1$

$$\alpha_2 = \frac{2\pi d}{\lambda},$$

<sup>23</sup> SILVER, S.: Microwave antenna theory and design. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Co. Inc. 1949.

<sup>24</sup> STRATTON, J. A.: Electromagnetic Theory, p. 450. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Co. Inc. 1941.

the direction of propagation being along  $y$ . Hence

$$|E| \exp(i\Phi) = \Gamma f_1 f_2 \frac{\exp i \left( \frac{2\pi R}{\lambda} - \omega t \right)}{R}. \quad (22)$$

This relation is derived on the assumption that the field inside the artificial dielectric is due to only the incident field. In this respect, this case may be considered to be analogous to that of Debye theory in the molecular approach. If the field inside the dielectric is considered to be the resultant of the incident field and the internal field created due to the mutual interaction of adjacent discs, then by an analogy with the Clausius-Mossotti relation,  $\Phi$  may be modified to  $\psi$  by introducing the interaction phase factor  $\delta$  from eq. (14) as follows

$$|E| \exp(i\psi) = \Gamma f_1 f_2 \exp(\delta) \frac{\exp \left[ i \left( \frac{2\pi R}{\lambda} - \omega t \right) \right]}{R} \quad (23)$$

which yields the real part  $\psi_1$  of  $\psi$  as

$$\psi_1 = \ln \left[ \frac{\sin \frac{\pi n_1 d}{\lambda}}{\sin \frac{\pi d}{\lambda}} \right] + \ln \left[ \frac{\sin \frac{\pi n_2 d}{\lambda}}{\sin \frac{\pi d}{\lambda}} \right] + \delta \quad (24)$$

where,  $n_1$  and  $n_2$  represent the number of discs in each row parallel to  $x$  and  $y$  axes respectively.

**3. Transmission line theory.** The analogy between the propagation of plane wave in free space and wave propagation along a transmission line led MACFARLANE<sup>25</sup>, COHN<sup>3</sup> and BROWN<sup>2</sup> to study the properties of artificial dielectrics by transmission line theory approach. The metal disc delay structure can be represented by a parallel plate transmission line loaded with  $n$  uniformly spaced elements (discs) each of normalised susceptance  $B$ . The phase parameter  $\beta$  of such a loaded transmission line is given<sup>26</sup> by the relation

$$\beta = \arccos \left[ \cos \frac{2\pi t}{\lambda} - \frac{B}{2} \sin \frac{2\pi t}{\lambda} \right]. \quad (25)$$

The normalised susceptance of a thin circular metal disc forming an element of a square array as verified by the electrolytic tank method<sup>4</sup> is

$$B = \frac{4}{3} \frac{\pi n D^3}{\lambda d^2} \quad (26)$$

where  $D$  is the diameter of each disc. So, the phase parameter of the loaded transmission line representing the metal disc array is

$$\beta = \arccos \left[ \cos \frac{2\pi t}{\lambda} - \frac{2}{3} \frac{\pi n D^3}{\lambda d^2} \sin \frac{2\pi t}{\lambda} \right]. \quad (27)$$

<sup>25</sup> MACFARLANE, G. G.: J. Inst. Electr. Engrs., Part IIIA **93**, 703 (1946).

<sup>26</sup> REICH, H. J.: Very High Frequency Techniques, p. 685. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Co. Inc. 1947.

### III. Experimental results and discussion

The phase change for two dielectrics having  $d = 1.91$  cms and  $d = 2.22$  cms has been studied as a function of  $t/\lambda$  at  $\lambda = 3.2$  cms with the help of a microwave interferometer. Fig. 2 shows the photograph of one such dielectric. The construction details of the interferometer and measurement technique have been reported elsewhere<sup>27</sup>. The accuracy

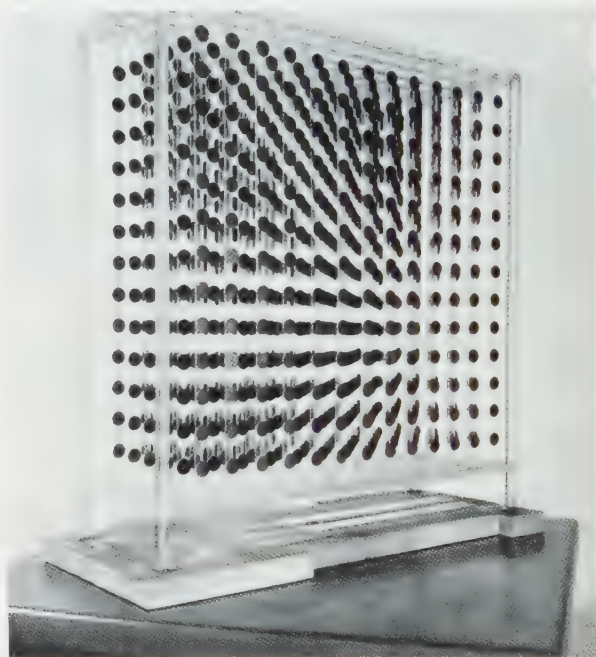


Fig. 2. Photograph of metal-disc-delay dielectric spacing of discs = 2.22 cms

with which phase change has been measured with this interferometer is  $\pm 0.016$  radians. The main source of error in the measured values of phase change is due to the edge diffraction owing to the size ( $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ ) of the dielectric being small. A bigger size sample could not be constructed for the lack of proper facilities. In order to predict correct values of phase shift from the values measured with a small sample, diffraction studies of a large number of samples having different  $d$  are in progress. The theoretical and experimental values of phase shift as a function of  $t/\lambda$  for the two dielectrics are given in tables 1 and 2. The experimental values reported here have not been corrected for edge diffraction.

<sup>27</sup> CHATTERJEE, S.K., C. RAMA BAI and P.R. SHENOY: J. Ind. Inst. Sci. **36**, 172 (1954).

Table 1. *Phase change as a function of  $t/\lambda$  for  $d = 1.91$  cms,  $a = 0.5$  cm,  $\lambda = 3.2$  cm,  $n_1 = 15$ ,  $n_2 = 6$ ,  $n_3 = 15$ ,  $\delta = 1.105$* 

$t/\lambda$	Phase change in radians (Theoretical)			Phase change in radians (Experimental) $\pm 0.02$
	Molecular Theory eq. (9)	E. M. Theory eq. (24)	Transmission Line Theory eq. (27)	
0.60	0.74	1.30	2.23	0.85
1.19	1.30	1.23	1.43	1.30
1.79	1.86	0.80	0.37	1.50
2.39	2.41	3.74	Imaginary	1.84
2.98	2.97	0.77	Imaginary	2.02

Table 2. *Phase change as a function of  $t/\lambda$  for  $d = 2.22$  cm,  $a = 0.5$  cm,  $\lambda = 3.2$  cm,  $n_1 = 13$ ,  $n_2 = 6$ ,  $n_3 = 13$ ,  $\delta = 1.456$* 

$t/\lambda$	Phase change in radians (Theoretical)			Phase change in radians (Experimental) $\pm 0.02$
	Molecular Theory eq. (9)	E. M. Theory eq. (24)	Transmission Line Theory eq. (27)	
0.69	0.52	1.22	1.66	0.67
1.39	0.92	1.83	Imaginary	0.97
2.08	1.32	0.94	0.93	1.24
2.78	1.72	0.50	0.60	1.50
3.47	2.12	1.18	Imaginary	1.76

It will be observed that the molecular theory shows that the phase shift is an increasing function of  $t$ , whereas, the other two theories indicate that the phase change is an oscillatory function of  $t$ . It is also seen that the transmission line theory predicts imaginary values of the phase change for certain values, probably periodic in  $\lambda/2$ , of  $t$ .



Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Deuteron-Photospaltung bei niedrigen Energien

Von

GUSTAV KRAMER\* und DIETER MÜLLER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. November 1959)

Low energy photodisintegration of the deuteron is useful for obtaining information about mesonic corrections to the magnetic dipole operator. Therefore, on the basis of a phenomenological theory of the photodisintegration process, the differential cross section and the polarization of the final state nucleons are calculated. The *D*-state admixture of the ground state is taken into account. Using information from neutron-proton scattering, the dependence of the magnetic dipole transition on the force parameters is investigated in detail.

### § 1. Einleitung

Die Photospaltung des Deuterons kann zweierlei Arten von Informationen über das Neutron-Proton-System (NP-System) liefern. Wenn die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld bekannt ist, kann man Informationen über die Wellenfunktion im Anfangs- und Endzustand und damit über die NP-Kräfte erhalten. In einer Reihe von Arbeiten ist dieser Standpunkt bei der Analyse der Photospaltung im Bereich kleiner Energien angenommen worden<sup>1-6</sup>.

Wenn andererseits die Wellenfunktionen bekannt sind, kann man etwas über die elektromagnetische Wechselwirkung des NP-Systems erfahren. Für kleine Photoenergien sind die Wellenfunktionen im wesentlichen durch die Bindungsenergie des Deuterons und durch die Streulängen und effektiven Reichweiten bestimmt<sup>7-9</sup>. Die mesonische Natur der Kernkräfte führt bekanntlich zu einer Modifikation der Wechselwirkung des NP-Systems mit dem Strahlungsfeld. Im Bereich kleiner

\* Jetzige Adresse: School of Physics, University of Minnesota, Minneapolis/Minn. USA.

<sup>1</sup> RARITA, W., u. J. SCHWINGER: Phys. Rev. **59**, 436, 556 (1941).

<sup>2</sup> AUSTERN, N.: Phys. Rev. **85**, 283 (1952).

<sup>3</sup> HANSSON, I.F.E., u. L. HULTHÉN: Phys. Rev. **76**, 1163 (1949).

<sup>4</sup> HANSSON, I.F.E.: Phys. Rev. **79**, 909 (1950).

<sup>5</sup> HULTHÉN, L., u. B. NAGEL: Phys. Rev. **90**, 62 (1953).

<sup>6</sup> HSIEH, S.H.: Progr. Theor. Phys. **16**, 68 (1956); **18**, 637 (1957).

<sup>7</sup> BETHE, H.A., u. R. PEIERLS: Proc. Roy. Soc. A **148**, 146 (1935).

<sup>8</sup> BETHE, H.A., u. C. LONGMIRE: Phys. Rev. **77**, 647 (1950).

<sup>9</sup> HULTHÉN, L., u. M. SUGAWARA: Handbuch der Physik, Bd. XXXIX. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

Energien genügt es, nur Dipol- und elektrische Quadrupolübergänge zu betrachten. Auf Grund des Siegert-Theorems werden die elektrischen Übergänge durch mesonische Effekte nicht beeinflusst. Daher sollte die Photospaltung des Deuterons Informationen über die Modifikation des magnetischen Dipoloperators liefern, insbesondere über den Übergang in den Singulett-Zustand, der den Hauptbeitrag der magnetischen Dipolübergänge ausmacht. Eine neuere Analyse des NP-Einfangwirkungsquerschnittes weist auf eine starke Modifikation dieses  $M1$ -Operators hin<sup>10</sup>. Beim NP-Einfang ist die Wechselwirkungsenergie sehr gering. Die Korrekturen sollten daher bei der Deuteron-Photospaltung bedeutend größer sein. Man sollte annehmen, daß der Beitrag des  $M1$ -Überganges im Bereich mittlerer Energien noch stärker durch diese Korrekturen geändert wird. Die Ergebnisse für mittlere  $\gamma$ -Energien ( $10 \text{ MeV} < E_\gamma < 100 \text{ MeV}$ ) hängen aber durch den  $E1$ -Übergang von der Größe der  $D$ -Beimischung des Grundzustandes ab<sup>11,12</sup>. Wegen der Modifikation des statischen magnetischen Dipoloperators durch mesonische Effekte\* läßt sich  $p_D$  nicht aus dem empirischen Wert des magnetischen Moments des Deuterons bestimmen\*\*. Die Amplitude der  $D$ -Wellenfunktion wird für große Abstände ( $r \geq 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ ) durch das Quadrupolmoment des Deuterons gegeben, während  $p_D$  die Amplitude im inneren Bereich festlegt. Bei den niedrigen Energien ( $E_\gamma < 10 \text{ MeV}$ ) werden jedoch die  $E1$ -Amplituden von so geringen Veränderungen der Wellenfunktionen im inneren Gebiet, wie sie durch die Änderung von  $p_D$  ( $4\% \leq p_D \leq 7\%$ ) hervorgerufen werden, nicht beeinflusst.

Informationen über den Beitrag der einzelnen Übergänge können wir im allgemeinen aus der Winkelverteilung und aus der Polarisierung der Nukleonen gewinnen. Die Winkelverteilung hat im Schwerpunktsystem die Form:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a + b \sin^2 \Theta + c \cos \Theta + d \cos \Theta \cdot \sin^2 \Theta. \quad (1)$$

Die Parameter „ $a$ “ und „ $b$ “ sind durch Dipolabsorption bestimmt. Der Beitrag der Quadrupolübergänge zu „ $a$ “ und „ $b$ “ ist geringer als 1%

\* Dabei sollen in diesem Begriff auch Modifikationen durch impulsabhängige N-P-Potentiale eingeschlossen sein.

\*\* M. SUGAWARA<sup>13</sup> findet für das Gewicht der  $D$ -Funktion unter Einschluß der reinen mesonischen Korrekturen ( $3 \pm 1\%$ ). Wegen Korrekturen durch Spin-Bahn-Kopplungsterme im N-P-Potential s.<sup>14</sup> und <sup>15</sup>.

<sup>10</sup> AUSTERN, N. u. E. ROST: Preprint (to be published).

<sup>11</sup> DE SWART, J. J., u. R. E. MARSHAK: Phys. Rev. **111**, 272 (1958).

<sup>12</sup> BANERJEE, B., G. KRAMER u. L. KRÜGER: Z. Physik **153**, 630 (1959).

<sup>13</sup> SUGAWARA, M.: Phys. Rev. **99**, 1601 (1955). — Progr. Theor. Phys. **14**, 533 (1955). — Ark. Fys. **10**, 113 (1955).

<sup>14</sup> FESHBACH, H.: Phys. Rev. **107**, 1626 (1957).

<sup>15</sup> DE SWART, J. J., R. E. MARSHAK u. P. S. SIGNELL: Nuovo Cim. VI, 1189 (1957).

für  $E_\gamma < 11$  MeV. Die Parameter „ $c$ “ und „ $d$ “ ergeben sich durch Interferenz der Dipol- und Quadrupolübergänge und hängen kaum von dem  $M1$ -Übergang ab<sup>16</sup>. „ $b$ “ wird für  $E_\gamma < 11$  MeV fast ausschließlich durch den  $E1$ -Übergang:

$$^3S_1 + ^3D_1 \rightarrow ^3P_{0,1}, \quad ^3P_2 + ^3F_2$$

bestimmt, während zu „ $a$ “ sowohl die  $E1$ -Übergänge als auch die  $M1$ -Übergänge:

$$^3S_1 + ^3D_1 \rightarrow ^1S_0, \quad ^1D_2$$

in vergleichbarer Größenordnung beitragen. Das Verhältnis  $a/b$  ist jedoch in dem betrachteten Energiebereich sehr klein und daher ist es nicht einfach, „ $a$ “ genau experimentell zu bestimmen.

Die Polarisation der Nukleonen  $P(N)^*$ :

$$P(N) \frac{d\sigma}{d\Omega} = (\gamma_0(N) + \gamma_1(N) \cos \Theta + \gamma_2(N) \cos^2 \Theta) \sin \Theta \quad (2)$$

ist von drei Parametern  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  abhängig. Für kleine Energien ist  $\gamma_0$  am größten und  $\gamma_0/b$  ist im allgemeinen größer als 10%.  $\gamma_0$  wird durch Interferenz des  $M1$ - und des  $E1$ -Überganges geliefert, während  $\gamma_1$  einmal von den  $E1$ -Übergängen, zum anderen aber auch von der Interferenz der  $M1$ - und  $E2$ -Übergänge abhängt<sup>17, 18</sup>. Durch Messung der Polarisation scheint es daher leichter möglich, Informationen über den  $M1$ -Übergang zu erhalten.

In der folgenden Arbeit werden, für fünf  $\gamma$ -Energien zwischen 3 MeV und 11 MeV, die Parameter „ $a$ “, „ $b$ “, „ $\gamma_0$ “ und „ $\gamma_1$ “ unter Voraussetzung der üblichen phänomenologischen Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld berechnet. Dabei werden alle Dipolübergänge und die  $D$ -Amplitude im Grundzustand berücksichtigt. In Zusammenhang mit den mesonischen Korrekturen des  $M1$ -Operators interessiert es, inwieweit die  $M1$ -Amplituden noch von Parametern abhängen, die die Wechselwirkung im  $^1S_0$ -Zustand bestimmen und die aus den NP-Streuexperimenten nur innerhalb gewisser Grenzen bekannt sind. Daher wurde die Abhängigkeit der Winkelverteilung und der Polarisation von der effektiven Reichweite, vom „shape dependent“ Parameter und vom Radius eines „hard-core“ im Singulettpotential untersucht. In der Wahl der Wellenfunktionen für den Anfangszustand und der Form der Potentiale für den Endzustand schließt sich diese Arbeit an<sup>12</sup> an, in der die Winkelverteilung im Bereich mittlerer Energien berechnet wurde.

\* Für  $N$  ist  $p$  (Proton) oder  $n$  (Neutron) zu setzen, da die Polarisationen des Protons und des Neutrons verschieden sind.

<sup>16</sup> BANERJEE, B., u. G. KRAMER: Z. Physik **154**, 513 (1959).

<sup>17</sup> DE SWART, J. J.: Physica **25**, 233 (1959).

<sup>18</sup> CZYŻ, W., u. J. SAWICKI: Nuovo Cim. **5**, 45 (1957). — Phys. Rev. **110**, 900 (1958). — Nuclear Phys. **8**, 621 (1958).

## § 2. Formeln und Wellenfunktionen

Die Formeln für die Parameter  $a_{E1}$  und  $b_{E1}$ , für die elektrischen Dipolübergänge und  $a_{M1}$  und  $b_{M1}$ , für die magnetischen Dipolübergänge, sind in <sup>12</sup> angegeben.

Bei der Polarisation beschränken wir uns auf reine Dipoleffekte, d. h. wir betrachten die halbe Summe aus der Protonen- und Neutronenpolarisation. Bei niedrigen Energien wird die Differenz zwischen  $P(p)$  und  $P(n)$  hauptsächlich durch die  $M1-E2$ -Interferenz hervorgerufen und macht in der Nähe des Maximums der Polarisation ungefähr 2% aus<sup>19</sup>. Wir definieren daher:

$$\gamma_i = \frac{1}{2} (\gamma_i(p) + \gamma_i(n)) \quad i = 0, 1. \quad (3)$$

Dann sind  $\gamma_0$  und  $\gamma_1$  gegeben durch:

$$\gamma_0 = \frac{B(k)}{4} (\mu_P - \mu_N) \frac{\alpha \hbar}{Mc} \left\{ -4K_0 L_1 \sin(\delta_{00} - \delta_{11}) + \right. \\ \left. + \sqrt{2} L_1 K_2 \sin(\delta_{11} - \delta_{22}) - \sqrt{2} L_2 K_2 \sin(\delta_{12} - \delta_{32}) + \right. \\ \left. + 3 \sqrt{2} K_2 L_3 \sin(\delta_{32} - \delta_{22}) \right\}, \quad (4)$$

$$\gamma_1 = \frac{B(k)}{12} \left\{ 6L_1 L_2 \sin(\delta_{12} - \delta_{11}) - 4L_0 L_2 \sin(\delta_{10} - \delta_{12}) - \right. \\ \left. - 9L_1 L_3 \sin(\delta_{11} - \delta_{32}) + 5L_2 L_3 \sin(\delta_{12} - \delta_{32}) + \right. \\ \left. + 4L_0 L_3 \sin(\delta_{10} - \delta_{32}) \right\}. \quad (5)$$

Die verwendeten Symbole sind in Ref. <sup>12</sup> definiert. Die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma_0$  und  $\gamma_1$  hängen von den Phasenverschiebungen  $\delta_{ij}$  und den Amplituden  $L_i$  und  $K_i$  ab. Als Phasenverschiebungen für die  $P$ -Zustände wurden für  $E_\gamma = 11$  MeV wie in Ref. <sup>12</sup> die Phasenverschiebungen von SIGNELL und MARSHAK<sup>20</sup> angenommen:  $\delta_{10} = 3,1^\circ$ ,  $\delta_{11} = -2,5^\circ$ ,  $\delta_{12} = 1,5^\circ$  und  $\delta_{32} = 0^\circ$ . Aus diesen Phasenverschiebungen wurden durch Annahme eines Kastenpotentials mit dem Radius  $R_i$  und dem „hard-core“-Radius  $r_c$  die Phasenverschiebungen für die niedrigeren Energien berechnet.

Für dieses Potential wurden ebenfalls die Radialfunktionen  $v_{ij}(kr)$ , die in die  $L_i$  eingehen, bestimmt. Die Phasenverschiebung  $\delta_{00}$  für den  $^1S_0$ -Zustand kann in der „effective range“-Näherung berechnet werden nach<sup>9</sup>:

$$k \cotg \delta_{00} = -\frac{1}{a_s} + \frac{1}{2} r_s k^2 - P_s r_s^3 k^4 \quad (6)$$

<sup>19</sup> Czyż, W., J. SAWICKI u. J. J. DE SWART: Phys. Rev. Lett. **2**, 51 (1959).

<sup>20</sup> SIGNELL, P. S., u. R. E. MARSHAK: Phys. Rev. **109**, 1229 (1958).

( $a_s$  = Streulänge,  $r_s$  = effektive Reichweite,  $P_s$  = „shape dependent“-Parameter und  $k$  = Wellenzahl im Schwerpunktsystem).

$a_s$  ist experimentell bekannt und hat den Wert  $a_s = (-23,69 \pm 0,055) \text{ fe}^{*9}$ .  $r_s$  kennen wir auf Grund von NP-Streuexperimenten nur ungefähr:  $r_s = (2,4 \pm 0,3) \text{ fe}^9$ . Es ist vernünftig,  $r_s$  auf Grund der Ladungsunabhängigkeit der Kernkräfte aus den weit genaueren PP-Streudaten zu entnehmen. Wegen elektromagnetischer Korrekturen sind jedoch die NP- und PP-Kräfte nicht genau gleich (auch wenn man die Coulomb-abstoßung abgezogen hat). Nach Ref. <sup>9</sup> ist:

$$r_s = 2,656 \pm 0,017 \text{ fe},$$

wenn man nur die genaueren PP-Streudaten für die niedrigeren Energien ( $E < 8 \text{ MeV}$ ) in der Analyse berücksichtigt. Inwieweit sich die NP- und die PP-Reichweite wegen der elektromagnetischen Korrekturen unterscheiden, ist noch ungeklärt. Das Ergebnis bisheriger Analysen ist von der Form des nuklearen Potentials abhängig. Doch scheint der Unterschied nicht größer als 10% zu sein<sup>21, 22</sup>. Die Werte für  $P_s$ , die aus der Analyse der PP-Daten gewonnen werden, liegen zwischen  $-0,03$  und  $+0,55^9$ . Die zugehörigen Potentiale ohne einen „hard core“ sind das Kastenpotential und das Yukawa-Potential. Es ist anzunehmen, daß  $P_s$  nicht wesentlich durch elektromagnetische Effekte beeinflusst ist.

Im Zusammenhang mit der Photospaltung des Deuterons diskutieren wir für  $r_s$  die Werte  $2,4 \text{ fe}$  und  $2,7 \text{ fe}$  und für  $P_s$ :  $P_s = -0,04, -0,01$  und  $0,06$ . Die Radialfunktionen für den  $^1S_0$ -Zustand werden mit Hilfe eines Kastenpotentials berechnet, dessen Reichweite und Tiefe aus  $a_s$  und  $r_s$  bestimmt sind.

Als Wellenfunktionen für den Grundzustand sind die von HULTHÉN und SUGAWARA mit  $p_D = 4\%$  und einer effektiven Reichweite  $\varrho(-\varepsilon, -\varepsilon) = 1,704 \text{ fe}$  konstruierten Funktionen verwendet worden<sup>9</sup>.

### § 3. Ergebnisse

Bei der Berechnung von  $a_{E1}$ ,  $b_{E1}$  und  $\gamma_1$  sind über die Parameter der Potentiale im Anfangs- und Endzustand folgende Annahmen gemacht worden ( $1/\alpha$  = Deuteronradius)<sup>\*\*, \*\*\*</sup>:

\*  $1 \text{ fe} = 10^{-13} \text{ cm}$ .

\*\* Die Radien  $R_l$  sind gleich den Radien der Potentiale für gerade Bahn-Drehimpulse gewählt worden.

\*\*\* Die Amplituden für die Übergänge  $^3D_1 \rightarrow ^3P_{0,1,2}$ ,  $^3F_2$  wurden nur für  $r_c = 1/\alpha$ ,  $R_l = 1,55 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$  berechnet.

<sup>21</sup> GAMMEL, J. L., R. S. CHRISTIAN u. R. M. THALER: Phys. Rev. **105**, 311 (1957).

<sup>22</sup> PRESTON, M. A., u. J. SHAPIRO: Phys. Rev. **96**, 813 (1954).



Anfangszustand:

1.  $r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe} = 0,4316 \text{ fe}$

2.  $r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe}$

3.  $r_c = 0$

4.  $r_c = 0$

Endzustand:

$r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe}, \quad R_t = 1,55 \text{ fe}$

$r_c = 0, \quad R_t = 2,04 \text{ fe}$

$r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe}, \quad R_t = 1,55 \text{ fe}$

$r_c = 0, \quad R_t = 2,04 \text{ fe}.$

Die Ergebnisse für diese vier Fälle sind in Tabelle 1 zusammen-  
gestellt.

Tabelle 1.  $E1$ -Parameter in  $\mu\text{b}$ 

$E_\gamma$	(1)			(2)			(3)			(4)		
	$a$	$b$	$\gamma_1$	$a$	$b$	$\gamma_1$	$a$	$b$	$\gamma_1$	$a$	$b$	$\gamma_1$
11,2	2,43	138,5	3,37	2,16	134,7	3,24	2,45	135,4	3,31	2,19	131,8	3,19
8,94	2,00	179,1	2,70	1,86	176,0	2,64	2,01	176,4	2,66	1,88	173,0	2,61
7,0	1,62	224,8	2,00	1,49	222,8	2,02	1,63	222,5	1,98	1,51	220,6	2,01
5,0	1,06	275,0	1,05	1,00	273,4	1,09	1,06	273,4	1,05	1,02	271,9	1,08
3,0	0,27	187,7	1,03	0,27	186,7	1,07	0,27	186,9	1,02	0,27	186,5	1,07

Die reinen  $M1$ -Parameter  $a_{M1}$  und  $b_{M1}$  sind für die folgenden 10 Fälle  
berechnet worden:

(I)  $r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe}, \quad r_s = 2,7 \text{ fe}, \quad P_S = -0,04$

(II)  $r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe}, \quad r_s = 2,7 \text{ fe}, \quad P_S = -0,01$

(III)  $r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe}, \quad r_s = 2,4 \text{ fe}, \quad P_S = -0,01$

(IV)  $r_c = 0, \quad r_s = 2,7 \text{ fe}, \quad P_S = -0,04$

(V)  $r_c = 0, \quad r_s = 2,7 \text{ fe}, \quad P_S = 0,06$

mit

a)  $r_c = \frac{1}{\alpha} \text{ fe}$

b)  $r_c = 0$

im Anfangszustand.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.  $a_{M1}$  und  $b_{M1}$  in  $\mu\text{b}$ 

$E_\gamma$	(Ia)		(IIa)		(IIIa)		(IVa)		(Va)	
	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$
11,2	1,34	0,45	1,16	0,41	1,13	0,38	1,43	0,46	0,75	0,30
8,94	2,05	0,40	1,89	0,37	1,86	0,34	2,13	0,41	1,55	0,31
7,0	3,19	0,33	3,05	0,31	3,04	0,29	3,27	0,33	2,81	0,28
5,0	5,91	0,24	5,83	0,23	5,89	0,22	5,98	0,24	5,70	0,22
3,0	17,7	0,10	17,7	0,10	18,1	0,10	17,8	0,10	17,7	0,10

Tabelle 3.  $a_{M1}$  und  $b_{M1}$  in  $\mu b$ 

$E\gamma$	(Ib)		(IIb)		(IIIb)		(IVb)		(Vb)	
	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$
11,2	1,20	0,43	1,04	0,39	1,01	0,36	1,41	0,46	0,74	0,30
8,94	1,87	0,38	1,72	0,36	1,70	0,33	2,10	0,40	1,51	0,31
7,0	2,96	0,32	2,83	0,30	2,83	0,28	3,11	0,32	2,74	0,28
5,0	5,58	0,23	5,50	0,22	5,57	0,21	5,88	0,24	5,59	0,22
3,0	17,0	0,10	17,0	0,10	17,5	0,10	17,5	0,10	17,5	0,10

Die Ergebnisse für  $\gamma_0$ , das von den  $M1$ - und  $E1$ -Amplituden und darüber hinaus besonders von  $\sin\delta_{00}$  abhängt, sind in Tabelle 4 angegeben. Die Voraussetzungen über den  $E1$ -Übergang wurden durch

Tabelle 4.  $\gamma_0$  in  $\mu b$ 

$E\gamma$	(1) (Ia)	(1) (IIa)	(1) (IIIa)	(2) (IVa)	(2) (Va)	(3) (Ib)	(3) (IIb)	(3) (IIIb)	(4) (IVb)	(4) (Vb)
11,2	-10,9	-10,4	-10,5	-10,8	-8,6	-10,2	-9,8	-9,9	-10,7	-8,5
8,94	-15,0	-14,7	-14,9	-15,0	-13,5	-14,3	-14,0	-14,2	-14,8	-13,3
7,0	20,9	-20,7	-21,0	-20,9	-20,0	-20,1	-19,8	-20,2	-20,3	-19,7
5,0	-31,5	-31,4	-32,0	-31,5	-31,1	-30,5	-30,4	-31,0	-31,1	-30,8
3,0	-44,2	-44,2	-45,1	-44,2	-44,2	-43,3	-43,3	-44,3	-43,9	-43,9

eine arabische Ziffer, für den  $M1$ -Übergang durch eine römische Ziffer bezeichnet. Die Werte in den ersten 5 Spalten der Tabelle 4 sind mit einer Hulthén-Wellenfunktion mit  $r_c = 1/\alpha$  berechnet worden, bei den Werten in den letzten 5 Spalten wurde entsprechend  $r_c = 0$  angenommen.

Tabelle 5.  $a_{E1}$  und  $b_{E1}$  in Bornscher Näherung

$E\gamma$	$a_{E1}$	$b_{E1}$
11,2	2,62	139,0
8,94	2,30	179,1
7	1,86	224,5
5	1,23	274,6
3	0,32	186,9

Um einen Überblick darüber zu erhalten, für welche Gammaenergie die Bornsche Näherung für die Berechnung von  $a_{E1}$  und  $b_{E1}$  angewandt werden kann, sind die Ergebnisse für diese Parameter in dieser Näherung in Tabelle 5 angegeben, und zwar für eine Hulthén-Wellenfunktion mit

$r_c = \frac{1}{\alpha}$  fe. In Bornscher Näherung ist  $\gamma_1 = 0$ , doch die Formeln für  $a_{E1}$  und  $b_{E1}$  haben dann folgende einfache Form:

$$a_{E1} = B(k) \left( \frac{9}{25} J^2 + \frac{3}{5} \sqrt{2} J L_3 + \frac{1}{2} L_3^2 \right)$$

$$b_{E1} = B(k) \left( \frac{3}{2} I^2 + \frac{3}{50} - \frac{3}{5} \sqrt{2} J L_3 + \frac{1}{2} L_3^2 \right).$$

Durch Vergleiche mit Tabelle 1 erkennt man, daß die Bornsche Näherung für die Berechnung von  $b_{E1}$  ausreicht.  $a_{E1}$  ist in der Bornschen Näherung größer als der wirkliche Wert.

#### § 4. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse in § 3 wurden unter ganz bestimmten Annahmen über die Form der Potentiale im Endzustand und im Anfangszustand gewonnen. Es besteht die Frage, inwieweit sich die erhaltenen Resultate ändern, wenn man realistischere Potentiale voraussetzt. Bekanntlich sind jedoch Aussagen im Bereich niedriger Energien von der Potentialform relativ unabhängig. Wir haben trotzdem einige Tests durchgeführt.

Was die Wellenfunktion des Grundzustandes angeht, so zeigt sich, daß die Werte für  $a_{M1}$  um maximal 5% erhöht werden, wenn man im  $^3S_1$ -Zustand die Gartenhausfunktion verwendet. Alle anderen Parameter ändern sich weniger. Über die Abhängigkeit von der Form des Potentials im  $^1S_0$ -Zustand können wir keine bestimmten Aussagen machen. Vergleicht man die für die Gartenhaus- $^3S_1$ -Funktion und  $E_\gamma = 11$  MeV gewonnenen Werte mit denen in<sup>19</sup>, die mit Hilfe des Signell-Marshak-Potentials<sup>20</sup> berechnet wurden, so ergibt sich, daß der Einfluß der Potentialform gering ist (kleiner als 5%). Im folgenden soll eine kurze Zusammenstellung der Ergebnisse gegeben werden, die man aus den Tabellen 1—4 ablesen kann.

Die Ergebnisse für  $b_{E1}$  ändern sich höchstens um 5%, wenn man im Potential des Anfangs- oder Endzustandes den Radius des „hard-core“ verändert.  $a_{E1}$  und  $\gamma_1$  ändern sich etwas stärker. Den größten Einfluß hat die Annahme eines hard-core für das Potential des Endzustandes, die zu größeren Werten für  $a_{E1}$ ,  $b_{E1}$  und  $\gamma_1$  führt.  $b_{E1}$  kann gut in Bornscher Näherung berechnet werden, der Einfluß der Wechselwirkung im Endzustand auf  $b_{E1}$  ist gering.  $a_{M1}$  ist daher von der Phasenverschiebung  $\delta_{00}$  im  $^1S_0$ -Zustand abhängig, und zwar nimmt  $a_{M1}$  mit wachsender Phasenverschiebung, d.h. mit wachsendem Parameter  $P_S$  ab. Die Unterschiede der Ergebnisse für  $r_s = 2,4$  fe und  $r_s = 2,7$  fe sind gering. Bei festgehaltenem  $r_s$  und  $P_S$  nimmt  $a_{M1}$  mit dem hard-core-Radius im Potential für den  $^1S_0$ -Zustand ab, doch ist der Unterschied nicht sehr groß. Beachtet man, daß sich der „shape-dependent“-Parameter  $P_S$  sehr stark mit dem hard-core-Radius ändert<sup>23,9</sup>, besonders für Potentiale von der Art des Yukawa-Potentials, und zwar abnimmt, so ist der Einfluß eines „hard-core“ für den  $^1S_0$ -Zustand gerade entgegengesetzt. Die Werte für  $a_{M1}$  für Potentiale mit und ohne hard-core unterscheiden sich

<sup>23</sup> BIRD, J. R., u. M. A. PRESTON: Canad. J. Phys. **33**, 399 (1955). — SHAPIRO, J., u. M. A. PRESTON: Canad. J. Phys. **34**, 451 (1956).

dann um 50% und mehr, je nachdem, welchen Wert für  $P_S$  man voraussetzt. Berechnungen von  $P_S$  für verschiedene Potentialformen in Abhängigkeit von  $r$ , zeigen, daß  $P_S$  nicht kleiner als  $-0,04$  ist<sup>9, 23</sup>. Daher ist für  $E = 11$  MeV der größte zu erwartende Wert für  $a_{M1} = 1,45$ . Dieser Wert ist kleiner als bisher als Maximum für  $a_{M1}$  bei dieser Energie berechnet wurde<sup>6</sup>. Diese Berechnungen stützen sich jedoch auf Phasenverschiebungen, die aus Analysen der P-P-Streudaten gewonnen wurden. Auf Grund elektromagnetischer Effekte, die bis jetzt theoretisch noch nicht erfaßt werden können, unterscheiden sich aber die PP- von den NP-Phasenverschiebungen.

Tabelle 6. Experimentelle Daten

		$E_\gamma$	$a/b$
<sup>24</sup> WOODWARD, W.M., u. J. HALPERN. . . . .	Phys. Rev. <b>76</b> , 107 (1949)	2,9	0,18 $\pm$ 0,04
<sup>25</sup> GOLDHABER, G. . . . .	Phys. Rev. <b>81</b> , 930 (1951)	6,1	0,09 $\pm$ 0,07
<sup>26</sup> HOUGH, P.V.C. . . . .	Phys. Rev. <b>80</b> , 1069 (1950)	6,1; 7,0	0,02 $\pm$ 0,04 0,02
<sup>27</sup> GIBSON, W.H. u.a. . . . .	Phil. Mag. VII <b>43</b> , 457 (1952)	6,1; 7	0,05 $\pm$ 0,03 0,02
<sup>28</sup> GOLDHABER, G. . . . .	loc. cit.	7	0,17 $\pm$ 0,07
<sup>29</sup> PHILLIPS, K. . . . .	Phil. Mag. VII <b>43</b> , 129 (1952)	8-10	0,083 $\pm$ 0,013
<sup>30</sup> WHETSTONE, A.L., u. J. HALPERN. . . . .	Phys. Rev. <b>109</b> , 2072 (1958)	11	0,04 $\pm$ 0,03
<sup>31</sup> PHILIPS, K. . . . .	loc. cit.	10-13	0,119 $\pm$ 0,010
<sup>32</sup> WHETSTONE, A.L., u. J. HALPERN. . . . .	loc. cit.	12-14	0,09 $\pm$ 0,02
<sup>33</sup> PHILIPS, K. . . . .	loc. cit.	13-15	0,135 $\pm$ 0,017

Obwohl  $a_{M1}$  so stark von den verschiedenen Voraussetzungen über das  $^1S_0$ -Potential abhängt, sind die damit verbundenen absoluten Änderungen in  $a/b$  sehr gering, da  $b$  sehr groß ist. Daher wird es auch sehr schwierig sein, durch Bestimmung von  $a/b$  Informationen über die mesonischen Korrekturen des magnetischen Dipoloperators zu gewinnen. Geeigneter dazu scheint die Bestimmung der Polarisierung zu sein.  $\gamma_0/b$  ist bedeutend größer als  $a/b$  und ferner ist  $\gamma_0$  nicht in dem Maße von der Wechselwirkung im  $^1S_0$ -Zustand abhängig wie  $a$ . Der Grund dafür ist der, daß  $\gamma_0$  von der  $M1$ -Amplitude  $K_0$  und dem Sinus  $\delta_{00}$ , der Phasenverschiebung im  $^1S_0$ -Zustand abhängt.  $K_0$  wächst im allgemeinen, wenn  $\sin \delta_{00}$  abnimmt. Um Schlüsse über die mesonischen Korrekturen zu erleichtern, wäre eine genauere Kenntnis der Parameter des  $^1S_0$ -Zustandes wünschenswert. Die einzigen zur Zeit vorliegenden experimentellen Daten sind die für  $a/b$  und für den Gesamtwirkungsquerschnitt  $\sigma = 4\pi(a + \frac{2}{3}b)$ . Die experimentellen Werte für  $a/b$  (Tabelle 6) sind in Fig. 1 eingezeichnet. Sie sind jedoch noch zu ungenau, um irgendwelche Informationen zu liefern. Die Grenzen für  $\sigma$ , die aus

Tabelle 1–3 gewonnen worden sind, sind zusammen mit den experimentellen Werten<sup>34–38</sup> in Fig. 2 eingetragen. Um aus dem Gesamtwirkungsquerschnitt Informationen über den magnetischen Dipolübergang zu erhalten, sind nur Messungen für sehr kleine Gammaenergien geeignet ( $E_\gamma \leq 3$  MeV). Bei den höheren Gammaenergien ist der Beitrag von  $a_{M1}$  zu  $\sigma$  zu gering und von gleicher Größenordnung wie die Unterschiede in den „b“ auf Grund der verschiedenen Annahmen über die Potentiale im Anfangs- und in den Endzuständen für die elektrischen Übergänge.

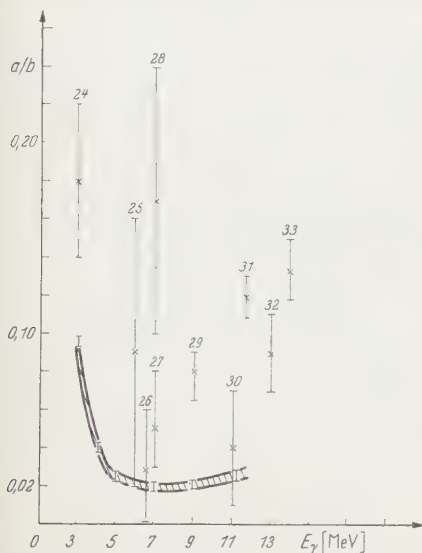


Fig. 1

Fig. 1. Vergleich der errechneten Werte für  $a/b$  mit den experimentellen Werten. Die errechneten Werte liegen zwischen den ausgezogenen Kurven \*. Die Ziffern an den Fehlerbalken verweisen auf Arbeiten, denen die experimentellen Werte entnommen sind

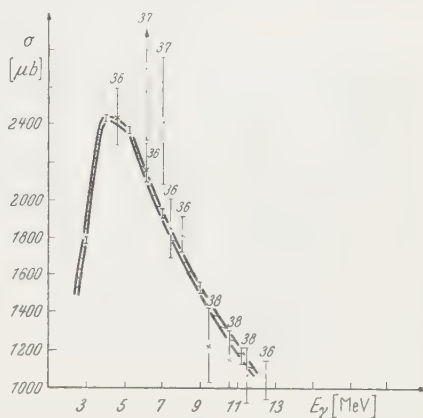


Fig. 2

Fig. 2. Vergleich des theoretischen Wirkungsquerschnittes\*  $\sigma(E_\gamma)$  mit den experimentellen Werten

G. KRAMER dankt Herrn Professor H. WÄFFLER, Mainz, für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Der Kernreaktor GmbH., Karlsruhe, die die elektronische Rechanlage Z 22 zur Verfügung stellte, sowie dem Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft, das die Arbeit finanziell unterstützte, sind wir zu Dank verpflichtet.

\* Die Kurvenpunkte bei  $E_\gamma = 4$  MeV sind durch Interpolation der berechneten Übergangsamplituden und Berechnung von  $b_{E1}$  in Bornscher Näherung gewonnen.

<sup>34</sup> BISHOP, G. R., C. H. COLLIE, H. HALBAN, A. HEDGRAN, K. SIEGBAHN, S. DU TOIT u. R. WILSON: Phys. Rev. **80**, 211 (1950).

<sup>35</sup> SNELL, A. H., E. C. BARKER u. R. L. STERNBERG: Phys. Rev. **80**, 637 (1950).

<sup>36</sup> BARNES, C. A., J. H. CARVER, G. H. STAFFORD u. D. H. WILKINSON: Phys. Rev. **86**, 359 (1952).

<sup>37</sup> PHILLIPS, J. A., G. S. LAWSON u. P. G. KRÜGER: Phys. Rev. **80**, 326 (1950).

<sup>38</sup> WHEATSTONE, A. L., u. J. HALPERN: Phys. Rev. **109**, 2072.



Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

## Messung der $v/c$ -Abhängigkeit bei der $\beta$ - $\gamma$ zirkular-Korrelation an $\text{Co}^{60}$

Von

PHILIPP JÄGER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. November 1959)

Die zirkulare Polarisation der  $\gamma$ -Strahlung, die auf den  $\beta$ -Zerfall des  $\text{Co}^{60}$  folgt, wurde in Koinzidenz mit den  $\beta$ -Teilchen in Abhängigkeit von der Energie der  $\beta$ -Teilchen gemessen. Der Nachweis der zirkularen Polarisation der  $\gamma$ -Strahlung erfolgte durch Streuung an einem magnetisierten Eisenhohlzylinder mit abwechselnd entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung. Die  $\beta$ -Energie wurde mit einem magnetischen dünnen Linsenspektrometer ausgewählt, das zur Abschirmung äußerer magnetischer Streufelder mit einem Eisenmantel umgeben war. Die elektronische Registrierung erfolgte mit einem Fast-slow-Koinzidenzkreis mit einer Auflösungszeit von  $2\tau = 1,1 \cdot 10^{-8}$  s. Die erhaltenen Ergebnisse von  $A = -0,361 \pm 0,082$  für  $v/c = 0,69$  und  $A = -0,203 \pm 0,138$  für  $v/c = 0,51$  stimmen innerhalb ihrer statistischen Fehler mit der nach der Theorie erwarteten  $v/c$ -Abhängigkeit des zirkularen Polarisationsgrades der  $\gamma$ -Strahlung überein.

### 1. Ziel der Untersuchung

Wenn ein  $\beta$ -Zerfall auf ein angeregtes Niveau des Folgekerns führt und dieser in genügend kurzer Zeit, d.h. die Kernorientierung darf sich nicht ändern, unter einem bestimmten Winkel ein  $\gamma$ -Quant emittiert, so ist die  $\gamma$ -Strahlung zirkular polarisiert. Nach ALDER, STECH und WINTHER<sup>1</sup> gilt bei erlaubten Übergängen wie bei  $\text{Co}^{60}$  für die Wahrscheinlichkeit, daß man unter dem Winkel  $\Theta$  zur  $\beta$ -Emissionsrichtung ein rechts- bzw. links-zirkularpolarisiertes  $\gamma$ -Quant findet:

$$W(\Theta, \tau) = 1 + \tau A \cdot (v/c) \cdot \cos \Theta \quad (1)$$

$\tau = +1$  für rechts-zirkularpolarisierte  $\gamma$ -Strahlung;

$\tau = -1$  für links-zirkularpolarisierte  $\gamma$ -Strahlung;

$v$  = Elektronengeschwindigkeit;

$c$  = Lichtgeschwindigkeit.

$A$  = Asymmetriekoeffizient, abhängig von der Art der  $\beta$ -Wechselwirkung, von der Art des  $\beta$ - und auch  $\gamma$ -Übergangs, vom Grad der Paritätsnichterhaltung.

<sup>1</sup> ALDER, K., B. STECH u. A. WINTHER: Phys. Rev. **107**, 728 (1957).

Daraus ergibt sich der zirkulare Polarisationsgrad  $P_z$  der  $\gamma$ -Strahlung zu:

$$P_z = A \cdot (v/c) \cdot \cos \Theta. \quad (2)$$

Der Polarisationsgrad  $P_z$  soll also nach der Theorie proportional der Energie der  $\beta$ -Teilchen sein.

Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, diese  $v/c$ -Abhängigkeit bei  $\text{Co}^{60}$  zu untersuchen, indem bei einer kleinen und einer großen  $\beta$ -Energie dieses  $P_z$  gemessen wird. Dazu muß ein magnetisches Linsenspektrometer gebaut werden, das vor allem bei kleinen Energien eine bessere Energiebestimmung ermöglicht, als die häufig benützte Impulshöhen-diskriminierung der Multiplierimpulse<sup>2-5</sup>.

Solche  $v/c$ -Abhängigkeitsmessungen wurden bereits von STEFFEN<sup>4</sup> an  $\text{Co}^{60}$  und  $\text{Sc}^{46}$  und von JÜNGST<sup>5</sup> an  $\text{Sc}^{46}$  ausgeführt. Die Energie wurde durch Amplitudendiskriminierung der Multiplierimpulse ausgewählt; die zirkulare Polarisation der  $\gamma$ -Strahlung durch Streuung an magnetisierten Eisen gemessen. Ihre Ergebnisse weisen auf eine  $v/c$ -Abhängigkeit hin. Ihre Meßfelder sind aber so groß, daß auch eine energieunabhängige Zirkularpolarisation gefolgert werden könnte. PAGE, PETTERSON und LINDQVIST<sup>6</sup> haben an  $\text{Co}^{60}$  ebenfalls solche Messungen gemacht. Sie benützten zum Nachweis der Zirkularpolarisation nicht die Streuung sondern den Durchgang durch magnetisiertes Eisen, was große Intensitätsverluste zur Folge hat. Die  $\beta$ -Energie wurde mit einem magnetischen Linsenspektrometer ausgewählt. Ihre Messungen ergaben in einem Bereich von  $v/c = 0,33$  bis  $0,71$  keine  $v/c$ -Abhängigkeit. Der von ihnen gemessene zirkulare Polarisationsgrad war im Vergleich zu allen früheren Messungen<sup>2,3,7,8</sup> durchwegs größer. Diese unbestimmten und widersprechenden Ergebnisse machen es erforderlich, dieses Problem noch einmal aufzugreifen.

## 2. Prinzip der Messung

Es soll hier nochmals kurz das Meßprinzip der  $\beta$ - $\gamma_{\text{zirkular}}$ -Korrelationsmessung erläutert werden.

Bestimmt werden muß die Zirkularpolarisation der  $\gamma$ -Quanten in Koinzidenz mit den  $\beta$ -Teilchen bestimmter Energie unter einem festen Winkel zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Emissionsrichtung.

<sup>2</sup> SCHOPPER, H.: Phil. Mag. **2**, 710 (1957).

<sup>3</sup> BÖHM, F., u. A. H. WAPSTRA: Phys. Rev. **106**, 1364 (1957).

<sup>4</sup> STEFFEN, R. M.: Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II **3**, 205 (1958).

<sup>5</sup> JÜNGST, W.: Dipl.-Arbeit Erlangen 1958.

<sup>6</sup> PAGE, L. A., B. G. PETTERSON u. T. LINDQVIST: Phys. Rev. **112**, 863 (1958).

<sup>7</sup> APPEL, H.: Diss. Erlangen 1958.

<sup>8</sup> LUNDBY, A., A. P. PATRO u. J. P. STROOT: Nuova Cim. **6**, 6745 (1957).

Die zirkulare Polarisation der  $\gamma$ -Strahlung wird durch Compton-Streuung an ausgerichteten Elektronen gemessen. Der Streuquerschnitt ist von der zirkularen Polarisation der  $\gamma$ -Strahlung abhängig<sup>9</sup>. Als Streukörper benützt man magnetisiertes Eisen. Die experimentelle Anwendung dieser Methode wird von SCHOPPER<sup>10</sup> diskutiert.

Die Impulse aus den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zählern werden in einer schnellen Koinzidenzstufe ausgewählt und dann nachgewiesen. Auch die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Einzelzählraten werden registriert. Die Koinzidenzzählraten  $K_-$  und  $K_+$  bei abwechselnder Magnetisierungsrichtung des Streumagneten werden wegen des polarisationsabhängigen Streuquerschnitts verschieden sein. Die aus diesen Koinzidenzzählraten berechnete Größe

$$E = 2 \frac{K_- - K_+}{K_- + K_+} \quad (3)$$

ist abhängig vom Polarisationsgrad  $P_z$  nach

$$E = f P_z \frac{d\sigma_z}{d\sigma_0} \quad (4)$$

$f \frac{d\sigma_z}{d\sigma_0}$  ist abhängig vom Analysiermagneten, wobei  $f$  die Anzahl der im magnetisierten Eisen ausgerichteten Elektronen angibt (8%), und  $d\sigma_z$  und  $d\sigma_0$  die zirkularpolarisationsabhängigen und polarisationsunabhängigen Streuquerschnitte bedeuten. Die Größe  $E$  ist sehr klein. Sie würde bei 100% zirkular polarisierter  $\gamma$ -Strahlung nur 6% betragen. Um Schwankungen der Koinzidenzzählrate  $K$  während der langen Meßzeit infolge Änderung der Einzelzählraten zu eliminieren, wird bei der Auswertung stets das Verhältnis Koinzidenzzählrate durch Produkt der Einzelzählraten gebildet.

Aus Gl. (2) und (4) kann der Asymmetriekoeffizient  $A$  bestimmt werden. Für erlaubte Übergänge, z.B. für  $\text{Co}^{60}$ , ergibt die Theorie  $A = -1/3$ .

### 3. Beschreibung der Apparatur

Die Anordnung der Apparatur gleicht derjenigen, wie sie von SCHOPPER<sup>2</sup> bei den Paritätsexperimenten benützt wurde, nur wird auf der  $\beta$ -Seite ein Spektrometer angebaut.

Die Apparatur besteht (Fig. 1) aus dem  $\text{Co}^{60}$ -Präparat  $P$ , dem  $\beta$ -Spektrometer  $Sp$  mit  $\beta$ -Zähler  $\beta$ -Z auf der einen Seite und dem Streumagnet  $Str$  mit  $\gamma$ -Zähler  $\gamma$ -Z auf der anderen Seite. Alles ist rotations-symmetrisch um die Verbindungslinie beider Zähler aufgebaut.

<sup>9</sup> TOLHOEK, H.A.: Rev. Mod. Phys. **28**, 277 (1956).

<sup>10</sup> SCHOPPER, H.: Nucl. Instrum. **3**, 158 (1958).

a) **Präparat.** Beim Festlegen der Präparatstärke muß beachtet werden, daß bei Erhöhung der Aktivität wohl die Meßzeit verkürzt wird, aber die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen ansteigt.

Wenn man ein Verhältnis der zufälligen zu den echten Koinzidenzen von  $K_z/K_e = 0,12$  zuläßt, ergibt sich mit einem Koinzidenz-Auflösungsvermögen von  $2\tau = 4,1 \cdot 10^{-8}$  s eine Präparatstärke von  $300 \mu\text{C}$ .

Das Präparat von  $300 \mu\text{C}$  wurde hergestellt durch Eindampfen einer Co-Chlorid-Lösung auf einer Hostafanfolie von  $1 \text{ mg/cm}^2$ . Zur besseren Haftung und gleichmäßigeren Schichtbildung wurde die Folie vorher auf der vorgesehenen Präparatfläche mit Insulin benetzt. Das hergestellte Präparat hatte einen Durchmesser von 6 mm bei einer Flächendichte von  $2,2 \text{ mg/cm}^2$ .

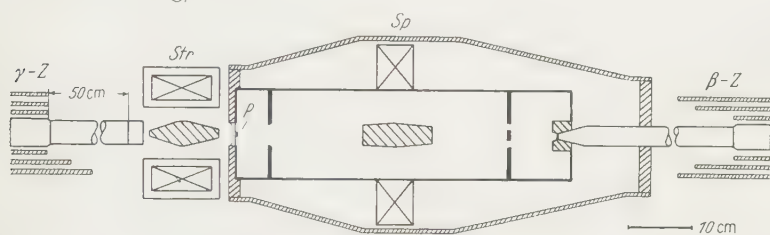


Fig. 1. Anordnung der Meßapparatur

b) **β-Spektrometer.** Die Polarisation sollte in Abhängigkeit von der Energie der  $\beta$ -Teilchen untersucht werden. Die Energie kann mit einem magnetischen Spektrometer oder durch Impulshöhendiskriminierung der Multiplierimpulse ausgewählt werden. Letztere Möglichkeit ist nur bei  $\beta$ -Energien über 0,1 MeV anwendbar, da sonst die Multiplerrauschimpulse bei der Diskriminierung störend wirken. Bei den hier benützten Multipliern RCA 6810 ist die Verstärkung wegen der schnellen Koinzidenzimpulse so hoch getrieben, daß  $\beta$ -Teilchen kleinerer Energie, Impulse erzeugen, die nur wenig über der Größe der Multiplerrauschimpulse liegen und damit keine saubere Energiediskriminierung mehr ermöglichen. Aus diesem Grunde wurde hier ein magnetisches dünnes Linsenspektrometer<sup>11,12</sup> gebaut. Der Raumwinkel des  $\beta$ -Strahls wird durch die Eingangsblende und den Bleikonus, der den direkten Strahl zum Zähler unterdrückt, begrenzt. Sie blenden einen Kegel mit dem halben Öffnungswinkel von 4 bis  $15^\circ$  aus. An der Stelle der engsten Einschnürung der  $\beta$ -Bahnen wurde als zweite Blende eine Ringblende angeordnet. Dadurch wird bei gleicher Lichtstärke des Spektrometers die Auflösung vergrößert<sup>12</sup>. Der Ort und die Größe der Blende wurde ermittelt, indem das Bündel der 661 keV Konversionselektronen des

<sup>11</sup> KELLER, J.M., E. KÖNIGSBERG u. A. PASKIN: Nucl. Sci. Instrum. **21**, 713 (1950).

<sup>12</sup> PRATT, W., P.I. BOLEY u. R.T. NICHOLS: Nucl. Sci. Instrum. **22**, 92 (1951).

$\text{Cs}^{137}$  und der 148 keV-Linie des ThB in verschiedenen Abständen vom Auffänger photographiert wurde.

Für den Austritt der  $\gamma$ -Strahlen war auf der Präparatseite des Spektrometers auf der Achse ein Fenster angebracht, das mit einer Hostafanfolie von  $4 \text{ mg/cm}^2$  Flächendichte vakuumdicht abgeschlossen war. Dicht davor war das Präparat angeordnet. Zur Abschirmung äußerer magnetischer Streufelder wurde das Spektrometer mit einer Eisenabschirmung umgeben. Das Spektrometer hatte eine Länge von

56,5 cm. Es wurde eine Impulsauflösung von 7,5 % erreicht. Das Spektrometer wurde auf einen Druck von einigen  $10^{-5}$  Torr evakuiert.

Die Eichung des Spektrometers erfolgte mit einer  $\text{Th}(B+C+C'')$ -Quelle. Die Energien der benützten Linien liegen bei 148 keV (F-Linie), 222 keV (I-Linie), 99 keV (E-Linie)<sup>13</sup>. Fig. 2 zeigt ein solches, noch nicht auf Abnahme der Präparatstärke korrigiertes, aufgenommenes Spektrum in Abhängigkeit vom Spektrometerstrom. Der Strom wurde einem spannungsstabilisierten Gleichrichter entnommen.

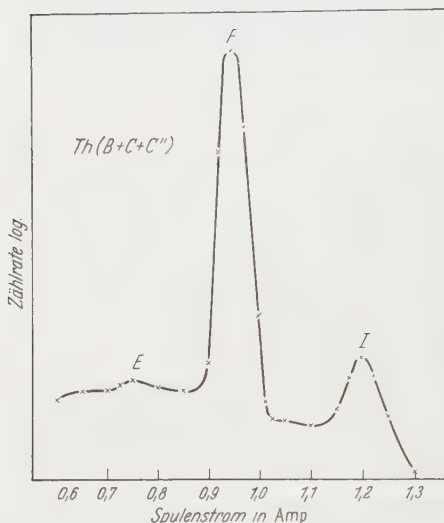


Fig. 2.  $\beta$ -Spektrum des  $\text{Th}(B+C+C'')$ ; aufgenommen mit dem magnetischen dünnen Linsenspektrometer

c) **Streumagnet.** Der Streumagnet ist derselbe wie er von JÜNGST<sup>5</sup> verwendet wurde. In dem benützten Armco-Eisen ist bei Sättigungsmagnetisierung die Anzahl  $f$  der ausgerichteten Elektronen  $f = 0,0817 \pm 3,5\%$ . Die Sättigung der Magnetisierung wurde in diesem Magneten mit einer Windungszahl von 8000 bei einem Strom von 0,5 Amp erreicht. Die direkte  $\gamma$ -Strahlung zum Nachweiskristall wurde durch einen Bleikonus abgeschirmt, bei dem die  $\gamma$ -Strahlung im Minimum einen Bleiweg von 8 cm zurücklegen mußte.

d)  **$\beta$ - und  $\gamma$ -Zähler.** Der Nachweis der  $\beta$ -Strahlen erfolgte in einem Anthrazenkristall, der vakuumdicht in das Spektrometer eingeführt wurde, und der bei einer Dicke von 1,5 mm ausreichte, um die  $\beta$ -Strahlung von  $\text{Co}^{60}$  vollständig zu absorbieren.

Die  $\gamma$ -Strahlung wurde in einem  $\text{NaJ}(\text{Ti})$ -Kristall von  $1'' \times 1\frac{1}{2}''$  nachgewiesen.

<sup>13</sup> SIEGBAHN, K.: Beta- and Gammaray Spectroscopy. Amsterdam 1955.



Die Lichtblitze aus den Kristallen wurden über 50 cm lange Lichtleiter je einem 14-stufigen Multiplier RCA 6810 zugeführt. Die langen Lichtleiter reichten allein noch nicht aus, um den Einfluß des magnetischen Streufeldes des Analysiermagneten und des Spektrometers zu eliminieren. Beide Multiplier mußten zusätzlich zu einer Mu-Metall-Abschirmung mit drei koaxial angeordneten Eisenzylindern umgeben werden, um den Einfluß auf die Einzelzählraten auf kleiner als 0,3 % zu vermindern.

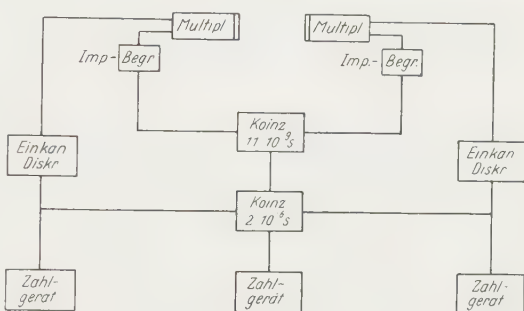
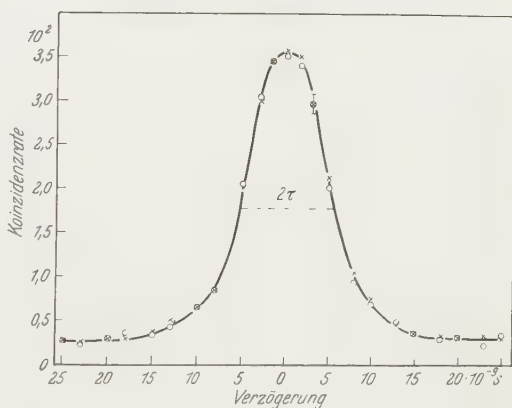


Fig. 3. Blockschaltbild der Koinzidenz- und Nachweisapparatur

e) Koinzidenz- und Nachweisapparatur. Das Blockschaltbild der elektronischen Nachweisapparatur zeigt Fig. 3.

Die von der Anode der Multiplier abgenommenen Impulse werden einer Impuls-Begrenzstufe<sup>14</sup> mit der steilen Pentode E 180 F zugeführt. Sie erzeugt Impulse sehr kurzer Anstiegszeit von 1,5 V. Diese werden auf eine schnelle Koinzidenzstufe nach BELL, GRAHAM und PETSCH<sup>15</sup> gegeben und die koinzidierenden Impulspaare ausgewählt. Die Koinzidenzauflösezeit dieser Stufe beträgt  $2\tau = 1,1 \times 10^{-8}$  sec (s. Fig. 4).

Zugleich werden von der 11. Dynode jedes Multipliers energieproportionale Impulse abgenommen und Einkanal-Diskriminatoren zugeführt. Damit konnten der jeweils störende Untergrund und im  $\gamma$ -Zweig auch die um große Winkel vielfachgestreuten Quanten beseitigt werden. Die Diskriminatorausgangsimpulse werden mit den Impulsen aus der schnellen Koinzidenzstufe auf

Fig. 4. Koinzidenzauflösungskurve der schnellen Koinzidenzstufe, aufgenommen bei beiden Magnetisierungsrichtungen des Streumagneten. Kreuze: Meßpunkte bei  $-$ . Kreise: Meßpunkte bei  $+$ 

<sup>14</sup> LEWIS, I. A. D., u. F. H. WELLS: Millimicrosecond Pulse Techniques. London 1954.

<sup>15</sup> BELL, R. E., R. L. GRAHM u. H. E. PETSCH: Canad. J. Phys. **30**, 35 (1952).

eine langsame 3fach-Koinzidenzstufe mit einer Auflösungszeit von  $2\tau = 2 \cdot 10^{-6}$  sec gegeben. Die Koinzidenzzählraten, sowie die einzelnen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zählraten werden in drei Zählgeräten registriert.

Das Ausdrucken der Zahlgerätergebnisse, das anschließende Umpolen des Streumagneten und das Wiedereinschalten der Messung erfolgte automatisch.

#### 4. Untersuchung der möglichen Fehler der Apparatur

a)  $\beta$ -Spektrometer. Da der Streumagnet sehr nahe am Präparat angeordnet ist, beeinflußt sein magnetisches Streufeld die  $\beta$ -Bahnen sehr stark. Bei der abwechselnden Polung des Streumagneten waren die Austrittswinkel der erfaßten Elektronen und damit deren Energieauswahl bei gleichem Spektrometerstrom verschieden. Aus diesem Grunde wurde das Spektrometer mit einer Eisenabschirmung umgeben. Das jetzt bei verschiedenen Polungen von Streumagnet und Spektrometerspule aufgenommene Spektrum von  $\text{Th}(B + C + C')$  änderte sich nun nicht mehr, d.h. die Maxima der verschiedenen Konversionslinien lagen jeweils bei dem gleichen Spektrometerstrom. Auch die Linie  $E$  hat sich nicht verschoben. Der Fehler in der Energieauswahl liegt damit weit unter dem Auflösungsvermögen des Spektrometers von 7,5%.

b) Streuung am Spektrometerflansch. Auf der Präparatseite ist das Spektrometer mit einer Folie von 40 mm Durchmesser abgeschlossen. Hier tritt praktisch keine Streuung der  $\gamma$ -Strahlung auf. Aber an der anschließenden Eisenabschirmung und am Messing des Spektrometers wird die  $\gamma$ -Strahlung gestreut. Eine Vergrößerung der Öffnung hätte eine Verminderung bewirken können, war aber nicht möglich wegen des Magnetfeldeinflusses auf die  $\beta$ -Bahnen. Die gestreuten Quanten gelangen teils direkt oder nach einem kurzen Bleiweg in den Zählkristall und werden als echte Koinzidenzen registriert. Sie bewirken das gleiche, als würde die Zahl der zufälligen Koinzidenzen erhöht.

Diese störenden auf Flanschstreuung beruhenden echten Koinzidenzen konnten experimentell bestimmt werden, indem der Streumagnet aus der Apparatur entfernt wurde, aber der Bleikonus wieder an seine frühere Stelle zwischen Präparat und  $\gamma$ -Zähler gebracht wurde. Die Messungen ergaben, daß diese Koinzidenzen 70% der Zufälligen betragen. Hierbei wurden allerdings auch diejenigen  $\gamma$ -Quanten mitgezählt, die bei den Messungen der  $v/c$ -Abhängigkeit wegen des dazwischengeliegenden Streumagneten nicht mehr in den Zähler gelangen. Eine Abschätzung dieses Anteils ergibt weniger als 5% der Zufälligen. Der Hauptteil der Quanten wurde am Flanschrand gestreut, da die Eindringtiefe bei 1 MeV-Quanten in der Größenordnung 1 cm Eisen liegt. Im folgenden wird mit  $K_z^*$  immer die Summe aus den Zufälligen und den hier beschriebenen echten Koinzidenzen des Störeffekts bezeichnet.

c) **Magnetfeldeinfluß auf die Zähler.** Durch Entfernen mittels langer Lichtleiter und Eisenabschirmung der Multiplier konnte der Magnetfeldeinfluß soweit verringert werden, daß sich die Einzelzählraten um weniger als 0,3% änderten. Dadurch daß, wie unter 3. beschrieben, bei der Auswertung der Ergebnisse die Koinzidenzzählrate durch das Produkt der jeweiligen Einzelzählraten dividiert wird, kann auch dieser Einfluß eliminiert werden.

Es wäre noch denkbar, daß durch den noch vorhandenen geringen Magnetfeldeinfluß in einem der Multiplier die Laufzeit der Elektronen beeinflußt und somit bei verschiedenen Polungen des Streumagneten der Koinzidenzwirkungsgrad verändert würde. Das hieße, der Impuls des einen Multipliers käme ein wenig vor dem Impuls des anderen in der Koinzidenzstufe an. Dies kann dadurch untersucht werden, daß man das Koinzidenzauflösungsvermögen durch Messung der Koinzidenzzählraten in Abhängigkeit von der Verzögerung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Impulse bei beiden Magnetisierungsrichtungen des Streumagneten untersucht. Wenn im Multiplier Laufzeiteffekte auftreten würden, so müßten die beiden Koinzidenzauflösungskurven gegeneinander verschoben sein. Die Messungen (Fig. 4) ergaben keine solche Verschiebung. Daraus kann geschlossen werden, daß sich der Koinzidenzwirkungsgrad durch den geringen Magnetfeldeinfluß nicht oder nur unmerklich ändert.

d) **Rückstreuung der  $\beta$ -Teilchen.** Den Vakuumabschluß des Spektrometers bildete, wie früher erwähnt, eine Hostafanfolie von  $4 \text{ mg/cm}^2$  vor der auf einer weiteren Hostafanfolie von  $1,0 \text{ mg/cm}^2$ , zusammen also  $5,0 \text{ mg/cm}^2$ , das Präparat angeordnet ist. Die an diesen Folien rückgestreuten Elektronen wurden in entgegengesetzter Richtung ausgesandt und verringern damit den Effekt. Der Rückdiffusionskoeffizient  $p$  = Zahl der rückgestreuten Elektronen bei Sättigung dividiert durch die Zahl der eingestrahnten Elektronen ist unabhängig von der Energie, aber abhängig von der Ordnungszahl des Streumaterials und davon, ob es sich um ein diffuses oder paralleles Bündel handelt<sup>13</sup>. Da die Elektronen nur in einem ganz bestimmten Raumwinkel ins Spektrometer gelangen, kann man für  $p$  den Mittelwert zwischen diffuser und paralleler Strahlung einsetzen. Für eine mittlere Ordnungszahl  $Z=6$  der Folie ergibt sich  $p$  zu 0,1. Da die Sättigungsrückdiffusionsdicke für eine  $\beta$ -Energie entsprechend einem  $v/c=0,51$  etwa  $8 \text{ mg/cm}^2$  und  $v/c=0,69$  etwa  $35 \text{ mg/cm}^2$  beträgt, ergibt sich für den Polarisierungseffekt eine Verkleinerung bei  $v/c+0,51$  um  $(9,5 \pm 1,3)\%$  bei  $v/c=0,69$  um  $(3,5 \pm 0,7)\%$ .

e) **Streuung der  $\beta$ -Teilchen in der Präparatschicht.** Beim Durchgang von Elektronen durch die Präparatschicht erleiden sie Ablenkungen. Die Ursache hierfür kann in der Vielfachstreuung (Kleinwinkelstreuung) oder Großwinkelstreuung liegen. Ein gestreutes Elektron wird in einer

anderen Richtung ausgesandt als es dann nachgewiesen wird. Damit bleibt der durch die Geometrie der Apparatur eingestellte Winkel zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Emissionsrichtung nicht mehr erhalten. Solange die Streuwinkel klein sind, wird dadurch die Genauigkeit der Messung nicht wesentlich beeinflußt, da die Winkelkorrektion<sup>10</sup> in der Größenordnung  $\sin \alpha/\alpha$  bleibt; wenn  $\alpha$  den mittleren Streuwinkel bedeutet. Dies trifft aber hier nicht zu. Durch Kleinwinkelstreuung<sup>16</sup> ergibt sich bei  $v/c = 0,69$  ein Winkel  $\alpha$  von  $21^\circ$ . Bei  $v/c = 0,51$  besitzt das Präparat bereits die Normalfalldicke, das ist die Grenzdicke, ab der sich bei Vergrößerung der Dicke die Winkelverteilung der vielfach-gestreuten Elektronen nicht mehr ändert. Eigentlich ist bei der verwendeten Schichtdicke der Gültigkeitsbereich der Formeln für Kleinwinkelstreuung schon überschritten, aber da sonst keine anderen Berechnungsmöglichkeiten vorhanden sind, erlauben sie mindestens eine Abschätzung.

Neben dieser Kleinwinkelstreuung tritt aber auch Streuung um große Winkel auf. Darüber sind von WEGENER<sup>17</sup> Berechnungen vorhanden, die auch schon experimentell bestätigt wurden<sup>18,19,20</sup>. Daraus ergibt sich, daß man nur solche Elektronen betrachten muß, die senkrecht zur Schichtnormalen starten und um  $90^\circ$  in die Nachweisapparatur gestreut werden. Für die Wahrscheinlichkeit  $w$ , daß ein Elektron in der Co-Schicht der Dicke  $d$  um  $90^\circ$  in die Meßrichtung abgelenkt wird, ergibt sich:

$$w = 2\pi f n d \sigma(90^\circ) \quad (5)$$

mit

$$f = 1,5 - 1/3 \ln(5,82 \cdot 10^{-2} (1 - \beta^2)/\beta^4) - 0,3 \sqrt{5,82 \cdot 10^{-2} (1 - \beta^2)/\beta^4}$$

und  $n$  = Anzahl der Atome/cm<sup>3</sup> und  $\sigma(90^\circ)$  = Streuquerschnitt für Streuung um  $90^\circ$ .

Die Korrektur, die auf Grund der Kleinwinkelstreuung und der Großwinkelstreuung am Asymmetriekoeffizient angebracht werden muß, beträgt bei  $v/c = 0,51$  etwa 35 %, bei  $v/c = 0,69$  etwa 6 %. Die Genauigkeit dieser Korrektur liegt bei etwa 15 %.

## 5. Messungen und Ergebnisse

Wenn in den folgenden Messungen der Magnetisierungsvektor des Streumagneten vom  $\gamma$ -Zähler zum Präparat weist, d.h. der Spin des Elektrons etwa parallel zur Einfallsrichtung des  $\gamma$ -Quants steht, dann wird der Meßwert mit Puls bezeichnet<sup>5,10</sup> (Experimentell: Der Streumagnet zieht auf der Präparatseite den Südpol einer Magnetsnadel an).

<sup>16</sup> WILLIAMS, E. J.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **169**, 531 (1939).

<sup>17</sup> WEGENER, H.: Z. Physik **151**, 252 (1958).

<sup>18</sup> REGENFUSS: Diplomarbeit Erlangen 1959.

<sup>19</sup> BIENLEIN, H.: Diss. Erlangen 1958.

<sup>20</sup> WILLARD u. a.: Private Mitteilungen.



Es wurden Messungen an  $\text{Co}^{60}$  bei einem  $v/c$  der Elektronen von 0,51 und 0,69 durchgeführt. Diese Energie entspricht einem Spektrometerstrom von 0,7 Amp bzw. 1,1 Amp. Diese Meßstellen sind eingezeichnet in Fig. 5, die das mit dem Spektrometer aufgenommene  $\text{Co}^{60}$   $\beta$ -Spektrum zeigt.

Wegen der Energiediskriminierung der  $\beta$ -Strahlen werden die Zählraten sehr klein. Dies bedingt aber, um zu statistisch genauen Ergebnissen zu gelangen, eine Meßzeit von mehreren Monaten. Die Präparatstärke kann nicht erhöht werden, da dann — wie früher erwähnt — das Verhältnis von zufälligen zu echten Koinzidenzen erhöht würde.

Während der langen Meßzeit können Schwankungen der Koinzidenzzählraten auftreten, die auf einer Änderung der Einzelzählraten beruhen, z.B. durch Änderung der Elektronenröhreneigenschaften, Alterungserscheinungen der Bauelemente in den elektronischen Geräten, Änderung der Raumtemperatur usw. Diese werden

durch Bildung der relativen Koinzidenzrate d.h. des Verhältnisses Koinzidenzzählrate zu dem Produkt der jeweiligen Einzelzählraten, eliminiert<sup>2</sup>.

Schwankungen im Auflösungsvermögen der Koinzidenzstufen können dadurch eliminiert werden, daß man in häufigem Wechsel Messungen bei geänderter Magnetisierung des Streumagneten vornimmt. Die Umpolung erfolgte bei der vorliegenden Arbeit in Abständen von 10 min.

Zur Mittlung der Fehler dieser einzelnen Messungen wird der Effekt  $E$  aus der Summe der relativen Koinzidenzzählraten  $Q$  gebildet.

$$E = 2 \frac{Q_- - Q_+}{Q_- + Q_+ - 2Q_z^*}. \quad (6)$$

Da in  $Q$  die zufälligen Koinzidenzen  $Q_z$  und die Koinzidenzen der Störung [s. (5b)], zusammen „zufällige Koinzidenzen“  $Q_z^*$ , mitgemessen werden, muß das bei  $E$  berücksichtigt werden. Da ein Fehler von  $Q_z$  nur wenig in den Fehler von  $E$  eingeht, werden die zufälligen Koinzidenzen nur nach jeder 10. Messung bestimmt. Die Auswertung ergab ein Verhältnis von „zufälligen“ zu echten von 0,2.

Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Darin bezieht sich die Meßdauer auf die gesamte Meßzeit bei einer

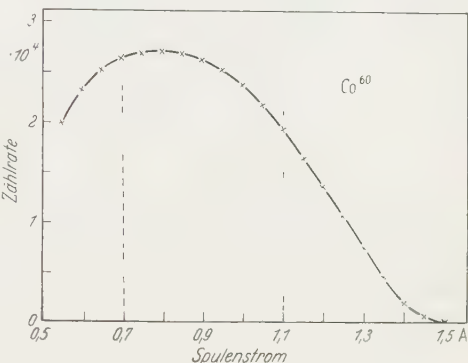


Fig. 5.  $\text{Co}^{60}$   $\beta$ -Spektrum aufgenommen mit dem magnetischen dünnen Linsenspektrometer



Magnetisierungsrichtung. Ebenfalls gibt  $\Sigma K$  die abgerundete Gesamtzahl der Koinzidenzen bei einer Magnetisierungsrichtung an.

Für den Asymmetriekoeffizienten  $A$  gilt nach Gl. (2) und (3)

$$A = \frac{E}{2f v/c \cos \Theta d\sigma_z/d\sigma_0} \quad (7)$$

Der Faktor  $\cos \Theta d\sigma_z/d\sigma_0$  ist von der Art, Geometrie und Anordnung des Analysiermagneten abhängig. Er wurde bereits von JÜNGST<sup>5</sup> für

Tabelle 1

	$v/c$	$E_\beta$	Meßdauer	$\Sigma K$	$E$
Co-60	0,51	84 keV	8000 min	$2,3 \cdot 10^5$	$3,79 \cdot 10^{-3}$
	0,69	195 keV	12000 min	$3,6 \cdot 10^5$	$11,88 \cdot 10^{-3}$

den verwendeten Magneten berechnet und ergibt bei der vorliegenden experimentellen Anordnung  $-0,321$ . Der statistische Fehler für  $E$  berechnet sich bei Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes, wenn man  $K \ll N_\beta, N_\gamma$ ;  $K_+ \approx K_- = K$ ;  $(K - K_z^*)^2 \gg (K_+ - K_-)^2$  und  $K_z^* = 0,2K$  berücksichtigt, zu:

$$\Delta E = \frac{\sqrt{2} \bar{K}}{K - K_z^*} = \frac{\sqrt{2}}{0,8 \sqrt{K}} \quad (8)$$

In Tabelle 2 sind die nach Tabelle 1 und obigen Formeln berechneten Werte  $E + \Delta E$  und  $A + \Delta A$  eingetragen.

Tabelle 2

$v/c$	$E$	$A$	$\gamma$	$E_{\text{korr}}$	$A_{\text{korr}}$
0,51	$3,79 \pm 3,69 \cdot 10^{-3}$	$-0,142 \pm 0,138$	45%	$5,10 \pm 3,69 \cdot 10^{-3}$	$-0,203 \pm 0,138$
0,69	$11,88 \pm 2,94 \cdot 10^{-3}$	$-0,331 \pm 0,082$	9%	$12,95 \pm 2,94 \cdot 10^{-3}$	$-0,361 \pm 0,082$

Die Korrektur  $\gamma$  in Tabelle 2 die wegen Rückdiffusion und Groß- und Kleinwinkelstreuung an  $E$  und  $A$  noch angebracht werden muß, führt zu den Werten  $E_{\text{korr}}$  und  $A_{\text{korr}}$ .

Obige Werte sind noch mit folgenden systematischen Fehlern behaftet, die aber alle nur Bruchteile des statistischen Fehlers betragen. Bei der Berechnung der Größe  $\cos \Theta d\sigma_z/d\sigma_0$  ist die Doppelstreuung im Eisen des Analysiermagneten nicht berücksichtigt. Sie kann nach Abschätzungen von SCHOPPER und JÜNGST<sup>10, 5</sup> aber als  $<5\%$  angenommen werden. Wie schon früher erwähnt, ist der Faktor  $f$ , der die Anzahl der ausgerichteten Elektronen im magnetisierten Eisen angibt, auf

$\pm 3,5^\circ$  bestimmt. Es wurde noch nicht berücksichtigt, daß das Spektrometer einen endlichen Öffnungswinkel besitzt und sich dadurch der Winkel  $\Theta$  verändert. Bei dem hier vorliegenden Winkel von  $15^\circ$  ist diese Korrektur<sup>10</sup> 1%.

Fig. 6 zeigt die in dieser Arbeit gefundene  $v/c$ -Abhängigkeit des zirkularen Polarisationsgrades  $P_z$ . Auf der Abszisse ist  $v/c$  aufgetragen, auf der Ordinate die dem Polarisationsgrad  $P_z$  proportionale Größe  $A \cdot v/c$ .

Die Kreuze geben die unkorrigierten Werte an, die Kreise die auf Rückdiffusion und Klein- und Großwinkelstreuung korrigierten Ergebnisse. Für die von der Theorie vorhergesagte Abhängigkeit gilt die ausgezogene Gerade.

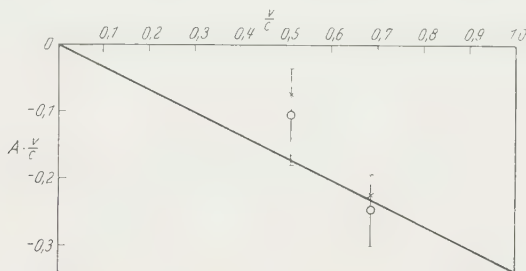


Fig. 6. Meßergebnisse

## 6. Diskussion der Ergebnisse

Wie aus Fig. 6 zu ersehen ist, erfüllt der Meßpunkt bei  $v/c = 0,69$  den von der Theorie vorhergesagten Wert sehr gut. Bei der kleineren  $\beta$ -Energie schließt der gemessene Wert den theoretischen gerade noch innerhalb seiner statistischen Fehlergrenzen ein. Die beiden Meßpunkte sprechen daher sehr stark für die von der Theorie geforderte  $v/c$ -Abhängigkeit. Sie stehen im Widerspruch mit den Messungen von PAGE, PETTERSON und LINDQVIST, die keine  $v/c$ -Abhängigkeit fanden, zumal der Wert bei  $v/c = 0,51$  einen kleineren Polarisationsgrad als die theoretische Kurve angibt.

Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich die Aussage, daß der zirkulare Polarisationsgrad der  $\gamma$ -Strahlung bei der  $\beta$ - $\gamma$ -Korrelation an  $\text{Co}^{60}$  mit großer Wahrscheinlichkeit die von der Theorie gefundene  $v/c$ -Abhängigkeit aufweist.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. FLEISCHMANN für die Anteilnahme an dieser Arbeit und für die fördernden Ratschläge.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

## Über den Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Elektrophotolumineszenz

Von

H. GOBRECHT und H.-E. GÜMLICH \*

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Dezember 1959)

Es wird die Elektrophotolumineszenz manganaktivierter Zinksulfide in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden ultravioletten Lichtes untersucht. Dabei ergibt sich, daß eine Feldverstärkung der gelben Manganbande dann auftritt, wenn die Anregungsenergie im Grundgitter absorbiert wird. Bei Absorption im langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption dagegen wird die Manganlumineszenz durch elektrische Felder ausgelöscht. Wird die Anregungsenergie direkt von den Aktivatorionen aufgenommen, so hat das elektrische Feld keinen Einfluß auf die Emission. Der Übergang von der Feldverstärkung zur Feldauslöschung ist um so weiter ins langwellige Absorptionsgebiet verschoben, je stärker die Anregung ist. Die blaue Emission dagegen wird durch das elektrische Feld sowohl bei Anregung oberhalb als auch unterhalb der Absorptionskante des ZnS geschwächt.

Im Anschluß an diese Beobachtungen und in Übereinstimmung mit früheren Messungen wird ein Modell angegeben, das die Feldverstärkung und Feldauslöschung der Lumineszenz manganaktivierter Zinksulfide als Energietransport im Grundgitter deutet. Es wird angenommen, daß das elektrische Feld Elektronen aus dem Valenzband in Energiestufen der verbotenen Zone hebt und dadurch die Zahl der mit blauer Emission verbundenen und der strahlungslosen Übergänge herabsetzt. Als Folge davon wächst die Zahl der Rekombinationen in den Manganzentren. Gleichzeitig leert das elektrische Feld Terme unterhalb des Leitungsbandes und vermindert so die strahlungslosen Übergänge über Haftstellen. Der Feldverstärkung der gelben Emission entgegen wirkt der Abtransport von Ladungsträgern in die Randschichten der Leuchtstoffkristallite, wo bevorzugt strahlungslose Übergänge erfolgen.

### Einführung

Zur Aufklärung des zuerst von G. und M. DESTRIAU an manganaktivierten Leuchtstoffen beobachteten Lumineszenzverstärkungseffektes in elektrischen Feldern<sup>1</sup> wurde bereits eine Reihe von Untersuchungen unternommen, die zu widersprechenden Deutungen des Effektes führten. CUSANO und WILLIAMS<sup>2</sup> erklären die Feldverstärkung, die an aufgedampften Leuchtstoffen untersucht wurde, als „strahlungsgesteuerten Destriau-Effekt“. Nach Meinung dieser Autoren schafft die Bestrahlung

\* Jetzt: Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4–6.

<sup>1</sup> DESTRIAU, G., u. M. DESTRIAU: Meeting Elektrochem. Soc. Chicago, Mai 1954.

<sup>2</sup> CUSANO, D. A., u. F. E. WILLIAMS: J. Phys. Radium **17**, 742 (1956).

im Leuchtstoff die Voraussetzungen dafür, daß das elektrische Feld Elektronen aus dem Valenzband oder aus Leuchtzentren in einen angeregten Zustand heben kann. Dieser Ansicht hat sich in jüngster Zeit JAFFE<sup>3</sup> angeschlossen. Wir selbst haben diese Hypothese — wenigstens für den Fall der pulverförmigen Leuchtstoffe — nicht bestätigen können, sondern die Vermutung ausgesprochen, daß die Feldverstärkung ein Effekt mit eigenem Mechanismus ist<sup>4</sup>. In Übereinstimmung mit Gedanken von DESTRIAU, MATTLER, CURIE und IVEY<sup>5-8</sup> haben wir aus den vorliegenden experimentellen Resultaten geschlossen, daß das elektrische Feld in den manganaktivierten Zinksulfiden und Zinkkadmiumsulfiden einen Energietransport hervorruft, durch den die Zahl der mit langwelliger Emission verbundenen Elektronenrekombinationen erhöht, die Zahl anderer Rekombinationsprozesse herabgesetzt wird<sup>9</sup>. Dabei entnimmt der Leuchtstoff dem elektrischen Feld keine Anregungsenergie.

Um zu einer Vorstellung von der Art dieses Energietransportprozesses zu kommen, haben wir den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Lumineszenz von ZnS-Leuchtstoffen mit Mangangehalten zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-6}$  Gewichtsteilen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge untersucht. Mit dem Wechsel der Anregungswellenlänge treten Änderungen in den Absorptionsvorgängen ein. Die Abhängigkeit der Feldverstärkung bzw. Feldauslöschung von der Anregungswellenlänge gestattet also direkte Rückschlüsse auf den Mechanismus der durch elektrische Felder in den Leuchtstoffen bewirkten Energietransportvorgänge.

Über die bei unseren Untersuchungen benutzte Apparatur wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet<sup>9</sup>. Bevor auf die damit gewonnenen experimentellen Ergebnisse eingegangen wird, soll das Modell der Lumineszenzvorgänge in ZnS(Mn)-Phosphoren besprochen werden, wie es seit den grundlegenden Arbeiten von KRÖGER<sup>10</sup> entwickelt wurde.

### Termschema und Elektronenübergänge in ZnS(Mn)-Leuchtstoffen

Bekanntlich liegen bei den Leuchtstoffen vom ZnS-Typ in der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband diskrete Energieniveaus, deren räumliche Ausdehnung und Anzahl von der Art und Dichte

<sup>3</sup> JAFFE, PH. M.: J. Elektrochem. Soc. **106**, 667 (1959).

<sup>4</sup> GOBRECHT, H., u. H.-E. GÜMLICH: J. Phys. Radium **17**, 754 (1956).

<sup>5</sup> DESTRIAU, G.: Z. Physik **150**, 447 (1958).

<sup>6</sup> MATTLER, J.: Meeting Elektrochem. Soc., Washington, Mai 1957.

<sup>7</sup> CURIE, D.: Progress in Semiconductors, Vol. 2, p. 249. New York: John Wiley 1957.

<sup>8</sup> IVEY, H.: Intern. Tag. Festkörperphysik, Brüssel, Juni 1958.

<sup>9</sup> GOBRECHT, H., u. H.-E. GÜMLICH: Z. Physik **156**, 436 (1959).

<sup>10</sup> KRÖGER, F. A.: Diss. Amsterdam 1940.

der Störungen des Gitters abhängt (Fremdatome, Fehlstellen, Ver-  
setzungen). So befinden sich in den  $\text{ZnS}(\text{Mn})$ -Leuchtstoffen, die Elektro-  
photolumineszenz zeigen, unterhalb des Leitungsbandes und oberhalb  
des Valenzbandes Gruppen von Störtermen verschiedener Herkunft, die  
die Lumineszenzemission bzw. strahlungslose Rekombinationen und  
Phosphoreszenz ermöglichen (Fig. 1).

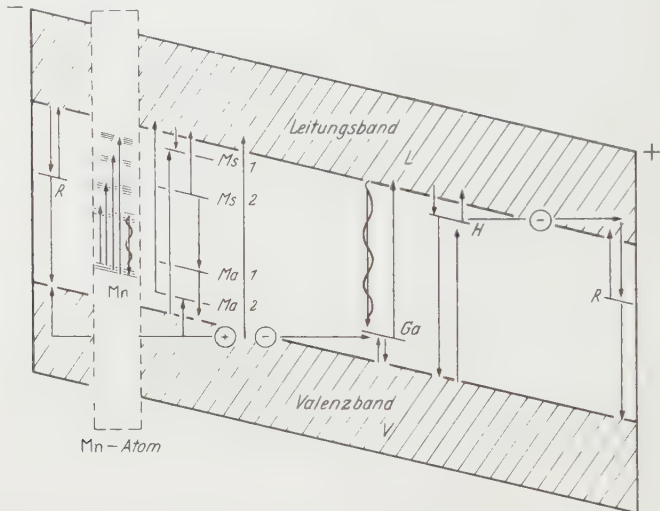


Fig. 1. Bändermodell des  $\text{ZnS}(\text{Mn})$  im elektrischen Feld.  $L$  Leitungsband;  $V$  Valenzband;  $Ms\ 1$  Manganstörterm (unbesetzt);  $Ms\ 2$  Manganstörterm (besetzt);  $Ga$  Grundgitterakzeptor;  $H$  Haftstelle;  $R$  Randschichtterm;  $Mn$  Innere Niveaus im Mangan;  $Ma\ 1$  Manganakzeptor (unbesetzt);  $Ma\ 2$  Manganakzeptor (besetzt). Das Modell gibt die Lage der Niveaus in der verbotenen Zone nur ungefähr wieder, eine Franck-Condon-Verschiebung der Grundgitterakzeptoren ist nicht berücksichtigt.

### A. Gelbe Lumineszenz

Die langwellige Emissionsbande der  $\text{ZnS}(\text{Mn})$ -Leuchtstoffe wird nur beobachtet, wenn die Phosphore in genügender Menge Mangan enthalten; ihre Intensität wächst mit dem Aktivatorgehalt. Sie wird deshalb den Übergängen in Manganzentren zugeschrieben. Wir nehmen mit KRÖGER<sup>10</sup> an, daß durch den Einbau des Mangans in das  $\text{ZnS}$ -Gitter zusätzliche Terme innerhalb der verbotenen Zone unterhalb des Leitungsbandes („Manganstörterme  $Ms\ I''$ ) entstehen, obwohl BUBE<sup>11</sup> neben einigen Gründen für auch einige Argumente gegen die Existenz solcher Niveaus anführt. Diese Störniveaus ( $Ms\ I$ ) sind nicht unmittelbar am Emissionsprozeß beteiligt<sup>10</sup>; vielmehr wird die vom Grundgitter aufgenommene Anregungsenergie an Manganionen übertragen, auf deren inneren Schalen ( $Mn$ ) daraufhin die mit der charakteristischen Emission verbundenen Energieänderungen stattfinden.

<sup>11</sup> BUBE, R. H.: Phys. Rev. **90**, 70 (1953).



Die Anregung der Mangan-Lumineszenz kann, je nach Anregungswellenlänge, durch vier unterschiedliche Absorptionsprozesse erfolgen:

a) Ist die anregende Strahlung kurzweilig genug, um Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband zu heben ( $V \rightarrow L$ ), so fällt ein Teil der durch die Absorption ins Leitungsband gelangten Elektronen in die Manganstörniveaus unterhalb des Leitungsbandes ( $L \rightarrow Ms\ I$ ). Mit der Aufnahme von Elektronen ändern diese Niveaus ihre energetische Lage: ihr Abstand zum Leitungsband wird größer ( $Ms\ I \rightarrow Ms\ 2$ ). Die durch den Übergang frei werdende Energie tritt nicht als sichtbare Lumineszenz in Erscheinung, sie wird in Form von Wärme an das Gitter abgegeben. Durch die Besetzung der Manganstörterme mit Elektronen wird — nach einem Modell von KRÖGER und HOOGENSTRAATEN<sup>12</sup> — ein Niveau des Valenzbandes ( $Ma\ 2$ ) in die verbotene Zone gehoben. Werden die Elektronen dieses Niveaus durch Absorption in das Leitungsband gebracht, so vergrößert sich der Abstand dieser Terme zum Valenzband ( $Ma\ 1$ ). Anschließend können die Elektronen auf den Manganstörtermen unterhalb des Leitungsbandes mit den Löchern auf den Manganakzeptoren rekombinieren ( $Ms\ 2 \rightarrow Ma\ 1$ ). Die dabei frei werdende Energie wird von benachbarten Manganatomen aufgenommen, in denen Elektronen auf eine höhere Anregungsstufe gehoben werden. Die eigentlichen Rekombinationsprozesse, die zur Emission der charakteristischen Manganlumineszenz führen, spielen sich, wie schon bemerkt, dann innerhalb der Manganatome ( $Mn$ ) ab, ohne daß die rekombinierenden Elektronen vorher ihr Mutteratom verlassen haben.

b) Überschreitet die Anregungswellenlänge die Kante der Grundgitterabsorption, so können Elektronen aus Grundgitterakzeptortermen oberhalb des Valenzbandes ins Leitungsband gehoben werden ( $Ga \rightarrow L$ ). Einige dieser Elektronen werden von Manganzentren eingefangen, ein Teil der durch den Absorptionsprozeß gebildeten Defektelektronen wandert von den Grundgitterakzeptoren zu den Manganzentren. Der Emissionsvorgang setzt sich dann, wie unter a) beschrieben, fort.

c) Ein verkürzter Lumineszenzprozeß tritt auf, wenn die Anregungswellenlänge weiter wächst. Dann werden Elektronen aus dem Valenzband direkt zu den Manganstörtermen gehoben, die in der verbotenen Zone unterhalb des Leitungsbandes liegen ( $V \rightarrow Ms\ I$ ). Der Fortgang des Emissionsprozesses geht wie unter a) beschrieben vor sich.

d) Ist die Anregungswellenlänge noch größer, so kann die anregende Energie direkt von den Manganatomen absorbiert werden, ohne daß Grundgitterterme dabei eine Rolle spielen ( $Mn$ ). Diese Art der Absorption wird besonders deutlich an Leuchtstoffen mit höheren Mangankonzentrationen beobachtet.

<sup>12</sup> HOOGENSTRAATEN, W.: Philips Res. Repts. **13**, 515 (1958).

### B. Blaue Lumineszenz

Die blaue Lumineszenz tritt auch dann auf, wenn Zinksulfid nicht willkürlich aktiviert ist. Sie wird deshalb Gitterfehlstellen zugeordnet, durch die Akzeptoren oberhalb des Valenzbandes geschaffen werden.

Die Natur der Akzeptoren, in denen mit blauer Emission verbundene Übergänge stattfinden, ist noch nicht vollständig geklärt. Während RIEHL die blauen Emissionszentren überschüssigem Zink zuschreibt<sup>13</sup>, glaubt KRÖGER<sup>14</sup>, daß fehlende Zinkatome für die Zentrenbildung verantwortlich sind. Die Krögersche Vorstellung wird neuerdings auch durch Untersuchungen von SCHWAGER und FISCHER, PRENER und WEIL unterstützt<sup>15,16</sup>. Da die Diskussion um diese Frage noch nicht abgeschlossen zu sein scheint, sollen hier die für die blaue Emission verantwortlichen Zentren mit dem neutralen Ausdruck Grundgitterzentren bezeichnet werden.

Für die Anregung der blauen Emissionsbande bestehen folgende Möglichkeiten:

a) Die anregende kurzwellige Strahlung kann Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband heben ( $V \rightarrow L$ ), wo sie in die Nähe der Grundgitterzentren diffundieren und mit den auf den Akzeptorniveaus befindlichen Defektelektronen unter Emission des blauen Lumineszenzlichtes rekombinieren ( $L \rightarrow Ga$ ). Von den Akzeptorniveaus kehren die Elektronen in das Valenzband zurück ( $Ga \rightarrow V$ ).

b) Durch längerwellige Anregung können Elektronen aus den Akzeptorniveaus in das Leitungsband gehoben werden ( $Ga \rightarrow L$ ). Von dort aus fallen sie mit blauer Emission, wie oben beschrieben, zurück ( $L \rightarrow Ga \rightarrow V$ ).

### C. Strahlungslose Übergänge und Phosphoreszenz

Außer den Niveaus, über die die Elektronen beim Lumineszenz-emissionsprozeß rekombinieren, existieren in den ZnS(Mn)-Leuchtstoffen Terme, die die strahlungslose Rekombination der Ladungsträger ermöglichen bzw. in denen Elektronen lange Zeit im angeregten Zustand bleiben können („Haftstellen“). Wir unterscheiden dabei grundsätzlich die im Kristallinnern der Leuchtstoffe liegenden Haftstellen ( $H$ ), die nach HOOGENSTRAATEN<sup>12</sup> hauptsächlich durch den Einbau der Koaktivatoren entstehen, von den Oberflächenniveaus ( $R$ ), die an den Kristalliträndern durch Störungen der Gitterperiodizität und durch an der Oberfläche angelagerte Fremdatome gebildet werden.

<sup>13</sup> RIEHL, N.: Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz. Berlin: Springer 1941.

<sup>14</sup> KRÖGER, F. A.: Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, 58 (1955).

<sup>15</sup> SCHWAGER, E. A., u. A. FISCHER: Z. Physik **149**, 347 (1957).

<sup>16</sup> PRENER, J. S., u. D. J. WEIL: J. Elektrochem. Soc. **106**, 409 (1959).

Gelangen Elektronen, die durch anregende Strahlung ins Leitungsband kommen, in die Nähe der Gitterstörungen, so können sie von diesen eingefangen werden ( $L \rightarrow H$ ), ( $L \rightarrow R$ ). Von dort aus können sie auf zwei Wegen befreit werden:

Der erste führt über das Leitungsband. Die Elektronen werden mit Hilfe thermischer oder elektrischer Energie ins Leitungsband zurückbefördert ( $H \rightarrow L$ ,  $R \rightarrow L$ ). Von dort aus kehren sie über ein Rekombinationszentrum mit oder ohne Lumineszenzemission ins Valenzband zurück. Dieser Weg der Elektronenbefreiung ist um so wahrscheinlicher, je geringer der energetische Abstand der Niveaus vom Leitungsband, je höher die Temperatur und — gegebenenfalls — je höher die elektrische Feldstärke ist. Er wird also bei den flachen Haftstellen im Kristallinnern relativ häufiger vorkommen als bei den tieferen Oberflächen-niveaus.

Der zweite Weg besteht in der direkten strahlungslosen Rekombination der in diesen Niveaus befindlichen Elektronen mit Löchern des Valenzbandes ( $H \rightarrow V$ ,  $R \rightarrow V$ ). Diese Art der Rekombination ist besonders wahrscheinlich für Niveaus mit größerem Abstand zum Leitungsband; sie wird also relativ häufig für Elektronen auf Oberflächentermen vorkommen.

Es besteht darüber hinaus die Vermutung, daß auch ein Teil der Rekombinationen von Leitungselektronen mit leeren Akzeptoren strahlungslos vor sich geht.

### Experimentelle Ergebnisse

Aufschluß darüber, in welchem Maße die durch Grundgitter und Gitterstörungen absorbierte Energie den verschiedenen Rekombinationsprozessen zugeführt wird, geben die Anregungsspektren, d.h. die Strahlungsstärke der Emissionsbanden als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Als Anregungslicht wurde bei unseren Untersuchungen die Strahlung einer Xenonhochdrucklampe benutzt, die mit Hilfe eines Doppelmonochromators spektral zerlegt und jeweils auf konstante Energie abgeglichen wurde. Als Ergebnis dieser Messungen sind im unteren Teil der Fig. 2a—d die Anregungsspektren der Leuchtstoffe mit Aktivatorgehalten von  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  Gewichtsteilen Mn wiedergegeben.

Bei den schwachaktivierten Leuchtstoffen tritt neben der dem Mangan zugeschriebenen langwelligen Emissionsbande („Manganbande“) die Elektronen-Übergängen über Grundgitter-Störungen entsprechende blaue Emissionsbande („Grundgitterbande“) besonders intensiv auf. Mit wachsendem Aktivatorgehalt verschwindet die Grundgitter-Bande immer mehr, während die Intensität der Manganbande zunimmt.

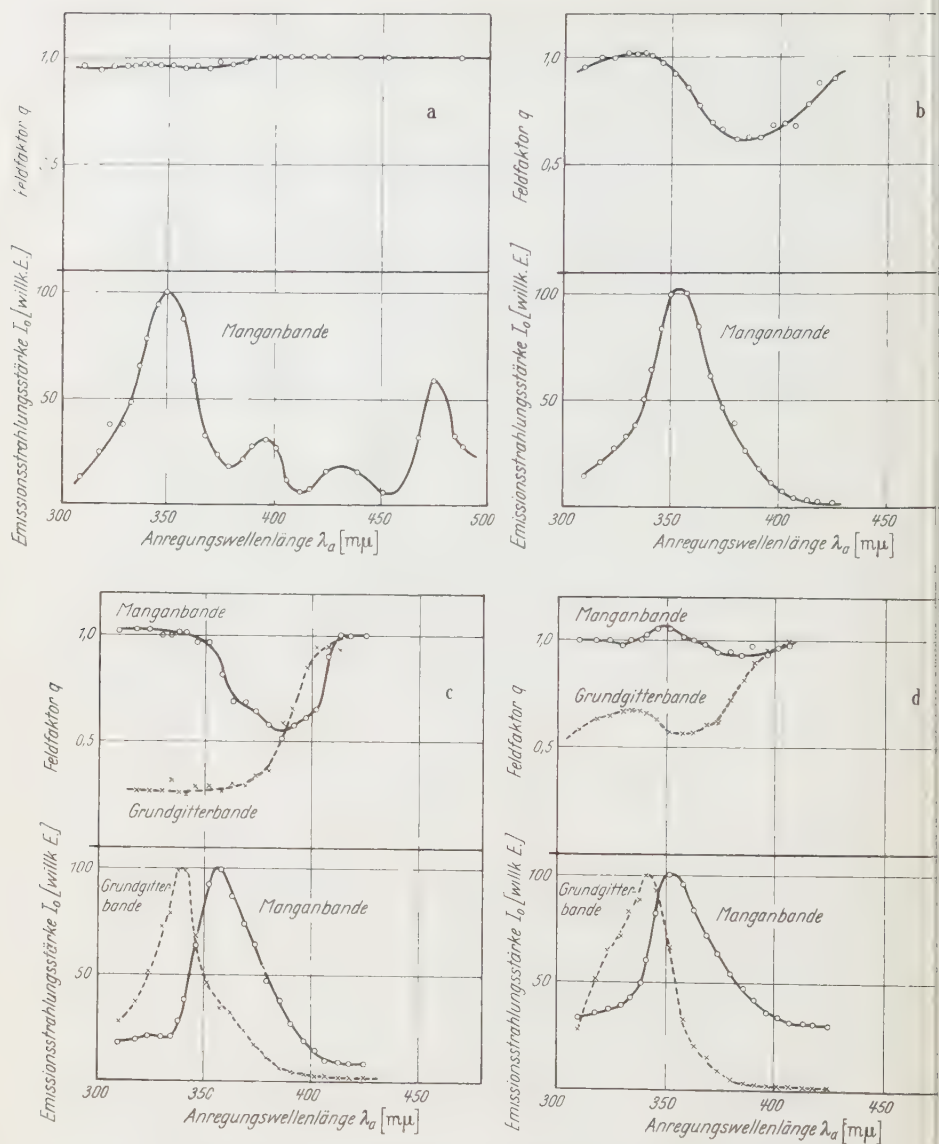


Fig. 2a—d. Abhängigkeit der Strahlungsstärke  $I_0$  der Grundgitteremission und der Manganemission sowie der entsprechenden Feldfaktoren  $q = I/I_0$  von der Anregungswellenlänge bei konstanter Anregungsenergie. a, links oben: ZnS ( $10^{-2}$  Mn), Manganbande. b, rechts oben: ZnS ( $10^{-3}$  Mn), Manganbande. c, links unten: ZnS ( $10^{-4}$  Mn), Manganbande und Grundgitterbande. d, rechts unten: ZnS ( $10^{-5}$  Mn), Manganbande und Grundgitterbande

Wie die Anregungsspektren der Mangan- und der Grundgitterbande zeigen, liegt die maximale Anregung beider Banden bei unterschiedlichen



Wellenlängen. Während die Grundgitterbande dann am stärksten erregt wird, wenn der Leuchtstoff mit einer Wellenlänge bestrahlt wird, die etwa der Absorptionskante ( $340\text{ m}\mu$ ) entspricht, erfolgt die maximale Anregung der Mangan-Emission erst bei einer Wellenlänge von etwa  $355$  bis  $360\text{ m}\mu$ . Die blaue Grundgitterbande ist also demnach am stärksten, wenn Elektronen aus dem Valenzband oder aus den sehr dicht darüber liegenden Termen ins Leitungsband gehoben werden. Die Manganemission dagegen tritt dann am stärksten auf, wenn die Anregungsenergie zu gering ist, um den Übergang von Valenzelektronen ins Leitungsband zu ermöglichen. Nach dem oben beschriebenen Modell heißt das, daß die Energie, die zum Anregungsmaximum der Manganbande bei etwa  $360\text{ m}\mu$  gehört, dem Übergang von Valenzelektronen in Mangan-Störterme unterhalb des Leitungsbandes entspricht ( $V \rightarrow Ms\ I$ ).

Die direkte Absorption der Anregungsenergie in den Manganionen wird deutlich an stark aktivierten Leuchtstoffen ( $10^{-2}$  Gewichtsteile Mangan) beobachtet. Die an diesen Substanzen unterhalb der Absorptionskante des Grundgitters auftretenden Erregungsmaxima werden den Übergängen in den Aktivatoratomen selbst zugeschrieben<sup>10</sup>.

Die Anregungsspektren grenzen also die drei Anregungsgebiete für unsere Leuchtstoffe ab, in denen die genannten Absorptionsprozesse überwiegen: 1. Grundgitterabsorption ( $V \rightarrow L$ ) unterhalb  $340\text{ m}\mu$ ; 2. Störstellenabsorption ( $Ga \rightarrow L$ ,  $V \rightarrow Ms\ I$ ,  $Ma\ 2 \rightarrow L$ ) zwischen  $340$  und  $370\text{ m}\mu$ ; 3. Direktabsorption der Mangan-Ionen ( $Mn$ ) bei  $395$ ,  $430$ ,  $475\text{ m}\mu$ .

Die Bestimmung der Feldwirkung in den verschiedenen Absorptionsbereichen erlaubt damit Schlüsse über die Elektronenprozesse, die bevorzugt der Einwirkung elektrischer Felder unterliegen bzw. welcher Art diese Einwirkung ist. Als Einheit für die Größe der Feldeinwirkung benutzen wir den Feldfaktor  $q$ , definiert als das Verhältnis der Strahlungsstärke der Leuchtstoffe im Feld  $I$  geteilt durch die Strahlungsstärke ohne Feld  $I_0$ . Er gibt uns ein Maß für die Zahl der Elektronenrekombinationen über eine bestimmte Zentrenart, die durch das elektrische Feld zusätzlich hervorgerufen oder verhindert werden.

Nach unseren Beobachtungen wird die Lumineszenz stark aktivierter Leuchtstoffe unter ultravioletter Anregung durch das elektrische Feld nicht verstärkt (Fig. 2a). Es wird aber dann eine geringfügige Auslöschung der Manganemission beobachtet, wenn die Anregung in der Bande erfolgt, die dem Elektronenübergang aus dem Valenzband in die unter dem Leitungsband gelegenen Störterme ( $V \rightarrow Ms\ I$ ) oder dem Übergang Valenzband—Leitungsband entspricht ( $V \rightarrow L$ ). Erfolgt die Anregung dagegen in den Gebieten der langwelligen Absorptionsmaxima ( $395$ ,  $430$ ,  $475\text{ m}\mu$ ), so wird weder eine Feldverstärkung noch eine Feldauslöschung beobachtet ( $q = 1$ ). Wir schließen daraus, daß die



Elektronenübergänge innerhalb der Manganatome durch das Feld nicht beeinflußt werden. Wir nehmen vielmehr an, daß es die Übergänge im Grundgitter sind, bei denen also Valenz- oder Leitungsband direkt beteiligt sind, die durch das elektrische Feld gesteuert werden.

Die Zinksulfide mit geringerem Mangangehalt ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ), bei denen unter Anregung mit ultraviolettem Licht eine kleine Feldverstärkung der gelben Emission erzielt werden kann, zeigen einen für diese Emission charakteristischen Verlauf des Feldfaktors in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Erfolgt die Anregung im Gebiet der Grundgitterabsorption ( $\lambda_a \leq 340 \text{ m}\mu$ ), so rekombinieren die Elektronen bevorzugt mit blauer Emission über die Grundgitterzentren. Der Feldfaktor  $q$  der gelben Bande liegt in diesem Anregungsgebiet etwas über 1 und ist konstant oder steigt leicht an bei Annäherung an die Absorptionskante. Wird die Absorptionskante überschritten, so ist, wie das Erregungsspektrum zeigt, auch ohne Feld die gelbe vor der blauen Emission bevorzugt: Die absorbierte Energie wird überwiegend als gelbe Emission ausgestrahlt. In diesem Gebiet sinkt der Feldfaktor der gelben Emission schnell ab mit zunehmender Wellenlänge, die Feldverstärkung geht in eine Feldauslöschung über. Bei  $380 \text{ m}\mu$  durchläuft der Feldfaktor ein Minimum, um dann wieder anzusteigen, ohne allerdings den Wert  $q = 1$  zu überschreiten.

Der Feldfaktor der blauen Grundgitterbande dagegen ist bereits im Gebiet der Grundgitterabsorption kleiner als 1, er durchläuft ein Maximum oder bleibt konstant, wenn die Absorptionskante überschritten wird und strebt etwa gegen  $400 \text{ m}\mu$  dem Werte  $q = 1$  zu. Die blaue Bande wird also ausgelöscht, gleichgültig, ob die Anregung im Gebiet der Grundgitterabsorption oder im langwelligen Ausläufer erfolgt.

Wir sehen diese Feldfaktorkurven als Hinweis darauf an, daß die Feldverstärkung dort wirksam werden kann, wo die Rekombinationen der angeregten Elektronen ohne Feld über andere Zentren erfolgen würden, z. B. über Grundgitterzentren unter Emission blauen Lumineszenzlichtes. Das elektrische Feld muß also dabei entweder die Rekombinationen über die Manganterme der verbotenen Zone in irgendeiner Form begünstigen oder aber die Grundgitterrekombinationen behindern.

Bei den Kurven der Fig. 2 wurde die Stärke des anregenden ultravioletten Lichtes jeweils so abgeglichen, daß der Leuchtstoff unabhängig von der Wellenlänge mit gleicher Energie bestrahlt wurde. Diese Untersuchungen lassen die Möglichkeit offen, daß sich mit der Änderung der Anregungswellenlänge, besonders bei Überschreitung der Absorptionskante, der Gesamtwert der im Leuchtstoff *absorbierten* Energie ändert. Unterschiede in der Energieabsorption könnten grundsätzlich Einfluß auf den Gang der Feldfaktorkurven haben. Um dies zu kontrollieren, wurden die Leuchtstoffe mit variabler Wellenlänge des ultravioletten

Lichtes zu jeweils gleicher Lumineszenzstrahlungsstärke der betreffenden Bande  $I_0$  (ohne Feld) erregt und der Feldfaktor  $q = I/I_0$  gemessen. Als Beispiel sind die Ergebnisse der Messungen an der Manganbande des Leuchtstoffes ZnS ( $10^{-3}$  Mn) wiedergegeben (Fig. 3 a, b). Ein Vergleich der Kurven 2b und 3a, b zeigt, daß der Gang des Feldfaktors  $q$  in Abhängigkeit von den Anregungswellenlängen derselbe ist, unabhängig davon, ob mit konstanter Anregungsenergie oder bis zu konstanter Lumineszenzstrahlungsstärke  $I_0$  erregt wird. Allerdings sind die Feldfaktorkurven, die man bei konstanter Lumineszenzstrahlungsstärke  $I_0$  erhält, etwas abgeflacht.

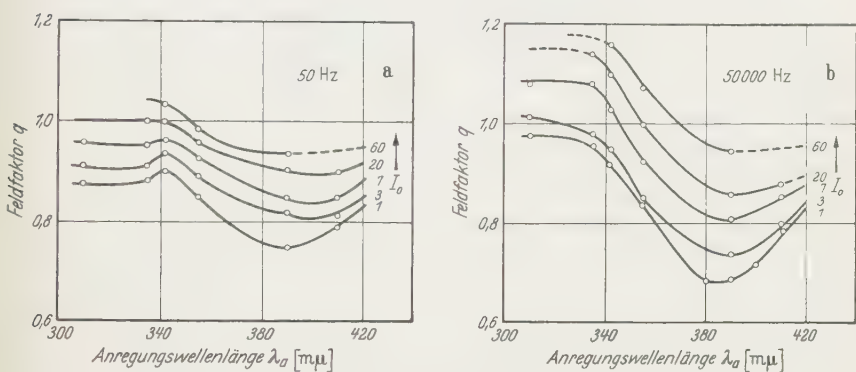


Fig. 3a u. b. Abhängigkeit des Feldfaktors  $q = I/I_0$  von der Anregungswellenlänge  $\lambda_a$  bei konstanter Lumineszenzstrahlungsstärke  $I_0$  (ohne Feld). Leuchtstoff: ZnS ( $10^{-3}$  Mn); Parameter: Strahlungsstärke der Lumineszenz  $I_0$  (ohne Feld) in willkürlichen Einheiten. a Feldfrequenz 50 Hz. b Feldfrequenz 50 kHz

In Fig. 3a und b ist als Kurvenparameter die Lumineszenzstrahlungsstärke variiert. Wie aus diesen Figuren deutlich wird, verschieben sich die Feldfaktorkurven mit wachsender Anregungsstärke zu größeren Werten, wenn die Stärke der Anregung erhöht wird. Die Auslöschung ( $q < 1$ ) geht dabei im kurzwelligen Anregungsbereich in eine Feldverstärkung über ( $q > 1$ ). Für jede Wellenlänge ist für den Übergang ( $q = 1$ ) eine bestimmte Stärke der Anregung notwendig, die ihrerseits eine Funktion der Feldfrequenz ist. Diese Stärke der Anregung, die wir „Übergangsstrahlungsstärke  $I_{0x}$ “ nennen, ist in Fig. 4 für Leuchtstoffe mit mittlerem Aktivatorgehalt aufgetragen. Daraus wird deutlich, daß im Gebiet der Grundgitterabsorption eine relativ geringe Anregungsenergie notwendig ist, um den Wert  $q = 1$  zu erreichen. Der Wert  $I_{0x}$  ist in diesem Bereich auch von der Wellenlänge nur wenig abhängig. Wird aber eine Grenze bei etwa 350 mμ überschritten, so wächst die Übergangsstrahlungsstärke  $I_{0x}$  innerhalb von 10 mμ um eine Größenordnung an. Damit ist die Anregungsgrenzwellenlänge bestimmt, bei deren Überschreitung unter konstanter Lumineszenzstrahlungsstärke  $I_0$

(ohne Feld) die Verstärkung in eine Auslöschung übergeht. Bemerkenswerterweise ist diese Grenze nicht identisch mit der Absorptionskante des Grundgitters. Sie liegt vielmehr in deren langwelligem Ausläufer. Die Feldverstärkung ist also auch dann möglich, wenn bei der Anregung der Elektronenübergang von oder zu einem Niveau der verbotenen Zone geschieht, während der andere Partner — Loch oder Elektron — sich frei beweglich im Leitungs- oder Valenzband befindet.

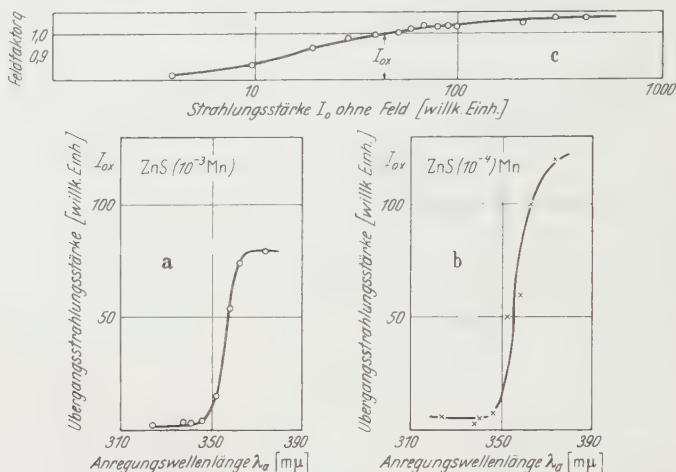


Fig. 4. a u. b Abhängigkeit der Übergangsstrahlungsstärke  $I_{0z}$  (Stärke der Lumineszenz ohne Feld  $I_0$ , bei der die Auslöschung in eine Verstärkung übergeht) von der Anregungswellenlänge  $\lambda_a$  für die Manganbande der Leuchtstoffe ZnS (10<sup>-3</sup> Mn) in Fig. 4a und ZnS (10<sup>-4</sup> Mn) in Fig. 4b. Die Fig. 4c zeigt die Abhängigkeit des Feldfaktors  $q$  von der Stärke der Anregung (als Beispiel für die Bestimmung von  $I_{0z}$ )

Damit lassen sich die durch das Feld hervorgerufenen Energietransportprozesse, die zur Verstärkung bzw. Auslöschung der Lumineszenz führen, im Rahmen des im vorigen Abschnitt diskutierten Lumineszenzmechanismus deuten.

### Zum Mechanismus der Elektrophotolumineszenz

Die Änderung der Lumineszenzstrahlungsstärke einer bestimmten Bande ist proportional der Änderung der Zahl der Elektronenrekombinationen pro Zeiteinheit in den betreffenden Leuchtzentren. Die Verstärkung der Lumineszenz durch elektrische Wechselfelder ist also gleichbedeutend mit einer Erhöhung, die Auslöschung entspricht einer Erniedrigung der Zahl der Elektronenübergänge pro Zeit- und Volumeneinheit in den zu den Emissionsbanden gehörenden Leuchtzentren.

Die Strahlungsstärke der gelben Emission, deren Verstärkung durch das elektrische Feld beobachtet wird, ist nach dem in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Modell proportional:

1. der Zahl der Defektelektronen im Valenzband pro Volumeneinheit und damit proportional der rekombinationsbereiten Manganstörungen des Valenzbandes ( $Ma\ 2$ ),

2. der Zahl, der mit Elektronen besetzten Manganstörniveaus des Leitungsbandes in der verbotenen Zone ( $Ms\ 2$ ), die ihrerseits mit der Zahl der Leitungselektronen wächst,

3. einer Rekombinationskonstanten, die von der Zahl der besetzten Manganstörniveaus und von der Zahl der Löcher unabhängig ist.

Dabei ist angenommen, daß der Übergang der Elektronen von den Manganstörtermen in die Mangan-Akzeptoren der für die gelbe Emission geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Grundsätzlich kann die Feldverstärkung der gelben Lumineszenz folgende Ursachen haben:

a) die Gesamtzahl der Elektronen und Defektelektronen im angeregten Zustand wird durch das elektrische Feld erhöht, oder:

b) das elektrische Feld führt den für die gelbe Emission verantwortlichen Zentren Energie zu, die den übrigen Bereichen des Leuchtstoffes entzogen werden.

Während WILLIAMS und neuerdings auch JAFFE die erste Möglichkeit zur Erklärung der Feldverstärkung heranziehen, sie also durch einen strahlungsgesteuerten Destriau-Effekt deuten wollen, glauben wir, wie schon früher bemerkt, daß man durch den zweiten Prozeß, also durch einen Energietransport, die beobachteten Erscheinungen am besten erklären kann. Dieser Energietransportprozeß kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen vor sich gehen: 1. Durch Verschiebung der freien Ladungsträger, 2. durch Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit der in der verbotenen Zone liegenden Terme im elektrischen Feld.

Wird den freien Ladungsträgern durch das elektrische Feld eine Driftgeschwindigkeit gegeben, die sich der thermischen, ungerichteten Bewegung überlagert, so werden auf diese Weise Elektronen im Leitungsband und Defektelektronen im Valenzband aus dem räumlichen Bereich eines Rekombinationszentrums in den eines anderen gebracht.

Diese Änderung der Konzentrationsverteilung der Ladungsträger in den Leuchtstoffkristalliten durch das elektrische Feld darf als sicher angenommen werden. Das elektrische Feld erhöht die Zahl der Ladungsträger in den Randgebieten der Kristallite und vermindert ebenso im zeitlichen Mittel die Elektronen- und Löcherkonzentration im Kristallinnern. Auf diese Wirkung des elektrischen Feldes auf die Lumineszenz hat bereits IVEY<sup>8</sup> hingewiesen.

Wäre nun in den Randschichten die Zahl der Manganzentren im Verhältnis zu den sonstigen Rekombinationsmöglichkeiten der Elektronen größer als im Kristallinnern, so müßte das elektrische Feld die gelbe



Emission verstärken. Nach MATOSI u.a.<sup>17</sup> nimmt man aber gerade in den Randschichten eine besonders große Zahl von Zentren an, in denen strahlungslose Übergänge stattfinden, während andererseits zur Annahme einer erhöhten Mangankonzentration in den Randschichten der Leuchtstoffe kein Anlaß besteht. Die Lumineszenzverstärkung wird also nicht durch Konzentrationserhöhung der Ladungsträger in den Kristallit-rändern erklärt werden können. Es darf vielmehr im Gegenteil angenommen werden, daß die räumliche Ladungsträgerverschiebung in den Leuchtstoffen durch elektrische Felder in die Randzonen zur Feldauslöschung führt.

Die andere, hier zu diskutierende Möglichkeit der Feldverstärkung besteht in der Änderung der mittleren Besetzung des Niveaus der verbotenen Zone durch das elektrische Feld.

Bekanntlich gehen die neueren theoretischen Ansätze zur Behandlung der Lumineszenz (RIEHL, SCHÖN, KLASENS, BROSER, BROSER-WARMINSKY, ROSE) davon aus, daß die Besetzung der Akzeptoren und Donatoren abhängig ist von deren Abstand zu den Bändern, von der Konzentration freier Ladungen in den Bändern und von der Temperatur der Leuchtstoffe. So ergibt sich für die Zinksulfidleuchtstoffe, daß die über dem Valenzband liegenden, aus Grundgitterstörungen herrührenden Akzeptorniveaus bei Zimmertemperatur besetzt sind, solange die Phosphore nicht angeregt werden. Werden sie dagegen anregend bestrahlt, so ist im Gleichgewichtsfall ein Teil der Akzeptoren mit Elektronen besetzt, ein Teil ist leer. Die Energie zum Anheben der Elektronen aus dem Valenzband in die Akzeptortermine wird dabei dem Wärmeverrat der Leuchtstoffe entnommen. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Terme folgt der Fermi-Statistik, die Zahl der Ladungsträger in den Niveaus, die aus einem Band (entweder aus dem Valenz- oder aus dem Leitungsband) ausgetreten sind, befinden sich mit den Ladungsträgern in diesem Band im thermodynamischen Gleichgewicht (BROSER, BROSER-WARMINSKY<sup>18</sup>). Diese Terme bilden mit ihrem Ursprungsband je ein Termsystem.

Diesen Ansatz kann man erweitern, indem man annimmt, daß sich die Zahl der Ladungsträger auf den Störtermen auch dann in einem statistischen Gleichgewicht mit der Zahl der Ladungsträger der benachbarten Bänder befindet, wenn diese Ladungsträger aus dem elektrischen Felde Energie aufnehmen.

Für das oben beschriebene Modell der manganaktivierten Zinksulfide bedeutet dies: Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Haftstellen,

<sup>17</sup> MATOSI, F.: Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz. Braunschweig: Vieweg 1957.

<sup>18</sup> BROSER, I., u. R. BROSER-WARMINSKY: Ann. Phys. **16**, 361 (1955).



Oberflächenterme und Donatorterme hängt ab von der Energie, die die Elektronen im Leitungsband aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Akzeptoren ist eine Funktion der Energie der Defektelektronen im Valenzband unter der Wirkung des elektrischen Feldes.

Haftstellen, Oberflächenniveaus und Manganstörterme werden durch das elektrische Feld geleert. Dadurch verringert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in diesen Niveaus, und die Zahl der von ihnen aus stattfindenden Rekombinationen sinkt. Durch diesen Prozeß vermindert sich die Zahl der strahlungslosen Übergänge über Haftstellen und Oberflächenterme und die Zahl der mit gelber Emission verbundenen Rekombinationen über Manganstörterme. Die Haftstellenleerung durch elektrische Felder ist seit den Versuchen von GUDDEN und POHL bekannt<sup>19</sup> und von D. CURIE durch Elektronenstoß gedeutet<sup>20</sup>. CURIE gelangt dabei zu einer Beziehung, nach der die Zahl der genügend schnellen Elektronen exponentiell mit der Feldstärke wächst.

Die über dem Valenzband liegenden, leeren aus Gitterstörungen herrührenden Akzeptoren werden durch das elektrische Feld mit Elektronen gefüllt. Dadurch vermindert sich im zeitlichen Mittel die Zahl der rekombinationsbereiten Akzeptortermine und die Zahl der strahlungslosen und die der mit blauer Emission verbundenen Rekombinationen sinkt. MAROSI<sup>17</sup> berücksichtigt bereits in seiner Reaktionskinetik die Möglichkeit, daß Zentrenniveaus über dem Valenzband unter der Wirkung elektrischer Felder stärker mit Elektronen gefüllt sind als ohne Feld. Er schreibt dies allerdings einem Sekundärprozeß zu.

Die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit geht durch zwei Aktionen vor sich:

1. Die im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen entleeren durch Stoßprozesse die Haftstellen, Manganstörniveaus und Oberflächenterme. Dabei wird derselbe Mechanismus, der beim Destriau-Effekt zur Anregung der Leuchtstoffe führt, auch für die Elektrophotolumineszenz wirksam. Nur das Fehlen geeigneter Sperschichten verhindert in diesem Falle die zur Anregung des Leuchtstoffes, d.h. zum Anheben von Akzeptor- oder Valenzelektronen ins Leitungsband notwendige Feldverteilung.

2. Durch Tunneleffekt bzw. durch eine Art von Störbandleitung gelangen Elektronen unter der Mitwirkung elektrischer Felder direkt in höhere Niveaus.

<sup>19</sup> GUDDEN, B., u. R. W. POHL: Z. Physik **2**, 192 (1920).

<sup>20</sup> CURIE, D.: J. Phys. Radium **14**, 510 (1953).

Über das Anheben von Valenzelektronen durch elektrische Felder in die verbotene Zone haben FRANZ und BÖER in jüngster Zeit Untersuchungen angestellt<sup>21, 22</sup>.

Beide Feldprozesse, das Leeren von Haftstellen, Manganstörtermen und Oberflächenniveaus einerseits und das Füllen von Akzeptorniveaus mit Elektronen andererseits kommen im allgemeinen Falle gleichzeitig vor und konkurrieren miteinander, ändern aber bei gleichbleibender Anregungsstärke (ultraviolettes Licht, Röntgen- oder Kathodenstrahlen) nicht die Gesamtzahl der Rekombinationen, die im Leuchtstoff pro Zeiteinheit vonstatten gehen. Wenn also die Zahl der durch das elektrische Feld geleerten Manganstörterme klein ist gegenüber der Zahl der durch das Feld a) aus Haftstellen und Oberflächenniveaus ins Leitungsband, b) aus dem Valenzband in Akzeptortermine gehobenen Elektronen, so muß das elektrische Feld die langwellige Emissionsbande verstärken.

Im Sinne dieses Modells ist Feldverstärkung bei allen denjenigen Leuchtstoffen mit mehreren Arten von Rekombinationszentren zu erwarten, bei denen

a) durch das elektrische Feld die Zahl der Rekombinationen pro Zeiteinheit über einen Zentrentyp ( $A$ ) verringert wird (beispielsweise durch Befreiung von Löchern aus tiefliegenden Akzeptortermen),

b) Zentren eines anderen Typs ( $D$ ) vorhanden sind,

1. in denen mit Strahlung verbundene Rekombinationen vorkommen,

2. die nicht oder nur geringfügig direkt von elektrischen Feldern beeinflusst werden, (Beispielsweise dadurch, daß die durch den Aktivatoreinbau in der verbotenen Zone entstandenen Störniveaus energetisch soweit von ihren Ursprungsbändern entfernt liegen, daß das elektrische Feld deren Besetzungswahrscheinlichkeit nicht oder nur geringfügig ändert.)

c) die Zahl der Zentren ( $0$ ), in denen strahlungslose Rekombinationen vorkommen (Quenchingzentren) und die — ebenso wie die Zentren vom Typ  $D$  — nicht direkt von elektrischen Feldern beeinflusst werden, gering ist gegenüber der Zahl der Zentren vom Typ  $D$ .

Die Erfüllung der letzteren Bedingung hängt im wesentlichen ab vom Verhältnis der Zahl der Leuchtzentren der zweiten Art ( $D$ ) zur Zahl der Oberflächenzentren ( $0$ ), die für die strahlungslosen Rekombinationen verantwortlich sind.

Die Annahme, daß dieser Mechanismus die Feldverstärkung richtig beschreibt, scheint uns bestätigt zu sein durch die Versuche von

<sup>21</sup> FRANZ, W.: Kolloquium el. Durchschlag, Berlin, März 1959.

<sup>22</sup> BÖER, K. W.: Physikertag, Berlin, Oktober 1959.

JASZCZYN<sup>23</sup>. Die Autorin konnte bei tiefen Temperaturen an manganaktivierten Zinksulfiden dann eine dauernde Verstärkung der gelben Lumineszenz nachweisen, wenn die Leuchtstoffe während der Anregung mit ultravioletttem Licht zusätzlich mit rotem Licht bestrahlt werden. In diesem Fall scheint es die stimulierende ultrarote Strahlung zu sein, die die Elektronen aus dem Valenzband in die darüberliegenden Akzeptorniveaus hebt. Die Spannungs-, Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Feldverstärkung<sup>24,25</sup>, der Einfluß der Emissions- und Anregungswellenlänge<sup>4,26</sup> und die Ergebnisse der Untersuchungen bei Anregung mit Kathoden- und  $\alpha$ -Strahlen<sup>3,27,28</sup> lassen sich befriedigend in dieses Bild einordnen. Auch die jüngsten Untersuchungen von DESTRIAU<sup>29</sup> über den Einfluß des koaktivierenden Goldes passen in das hier von der Feldverstärkung entwickelte Bild hinein, wenn man mit ARPIARIAN<sup>30</sup> annimmt, daß durch den Einbau von Gold Störniveaus in der Nähe des Valenzbandes gebildet werden. Mit den Gedanken von IVEY<sup>8</sup> stimmen wir insofern überein, als auch wir der Haftstellenentleerung einen Einfluß zuordnen, nur glauben wir, daß im allgemeinen der Prozeß der Akzeptorbesetzung durch das Feld der für die Verstärkung der gelben und Auslöschung der blauen Emission wichtigere ist. Wir werden in Kürze über weitere experimentelle Ergebnisse berichten, die unsere Annahmen stützen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. I. BROSER und Herrn Dr. H. NELKOWSKI danken wir für wertvolle Diskussionen, Herrn cand. ing. K. LACMANN für Hilfe bei den Feldfaktormessungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir herzlich für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>23</sup> JASZCZYN, P.: Arbeitstagung Festkörperphysik, Erfurt, Oktober 1957.

<sup>24</sup> DESTRIAU, G., J. MATTLER, M. DESTRIAU u. H.-E. GÜMLICH: J. Electrochem. Soc. **102**, 682 (1955).

<sup>25</sup> GÜMLICH, H.-E.: J. Phys. Radium **77**, 117 (1956).

<sup>26</sup> DESTRIAU, G.: J. Phys. Radium **17**, 734 (1956).

<sup>27</sup> GOBRECHT, H., H.-E. GÜMLICH, H. NELKOWSKI u. D. LANGER: Z. Physik **149**, 504 (1957).

<sup>28</sup> MATTLER, J.: J. Phys. Radium **17**, 758 (1956).

<sup>29</sup> DESTRIAU, G.: Meeting Electrochem. Soc., Washington, Mai 1957.

<sup>30</sup> ARPIARIAN, N.: Colloque de Luminescence, Paris, Mai 1956.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Die Faktoren der inneren Umwandlung beim ${}_{35}\text{Br}^{80\text{m}}$ (4,4 Std)

Von

W.-D. SCHMIDT-OTT, K.-W. HOFFMANN, I. Y. KRAUSE  
und A. FLAMMERSFELD

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. Dezember 1959)

The intensities of the 37 keV- and 49 keV- $\gamma$ -rays of  $\text{Br}^{80\text{m}}$  have been measured with the aid of NaJ-scintillation spectrometers and compared with the intensity of the conversion electrons registered by an anthracene split crystal spectrometer. It was possible to separate the 49 keV- $\gamma$ -radiation from the intense 37 keV-line by selective absorption with balanced Sm- and Gd-filters. The internal conversion coefficients  $\alpha(49 \text{ keV}) = 298 \pm 30$  and  $\alpha(37 \text{ keV}) = 1,59 \pm 0,10$  are in good agreement with the calculated values for M3- and E1-transitions.

The half life was measured yielding a value of  $T_{1/2} = (4,40 \pm 0,05) \text{ h}$ .

### Einleitung

Wenn man Br mit Neutronen bestrahlt<sup>1</sup>, entstehen neben dem aktiven  $\text{Br}^{82}$  (36 Std) zwei Aktivitäten, die dem  $\text{Br}^{80}$  zugeordnet werden<sup>2</sup>.

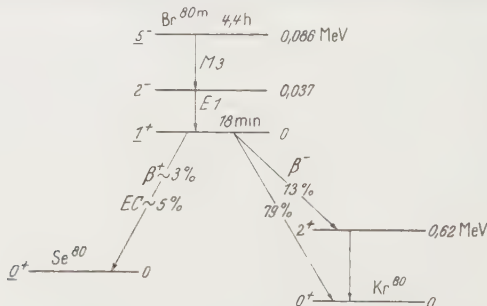


Fig. 1. Zerfallsschema des  ${}_{35}\text{Br}^{80}$

Der Grundzustand des  $\text{Br}^{80}$  (18 min) zerfällt vorwiegend durch  $\beta$ -Strahlung<sup>3</sup>, das isomere  $\text{Br}^{80\text{m}}$  (4,4 Std) geht durch eine Kaskade von zwei  $\gamma$ -Quanten<sup>4</sup> in den 18 min-Grundzustand über (Fig. 1).

<sup>1</sup> AMALDI, E., O.D'AGOSTINO, E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASETTI u. E. SEGRÈ: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **149**, 522 (1935).

<sup>2</sup> BOTHE, W., u. W. GENTNER: Z. Physik **106**, 236 (1937). — SEGRÈ, E., R. S. HALFORD u. G. T. SEABORG: Phys. Rev. **55**, 321 (1939).

<sup>3</sup> MIMS, W., u. H. HALBAN: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **64**, 311 (1951). — REYNOLDS, J. H.: Phys. Rev. **79**, 789 (1950).

<sup>4</sup> VALLEY, G. E., u. R. L. MCCREARY: Phys. Rev. **56**, 863 (1939).

Für die Energie des ersten Übergangs, der die Lebensdauer des isomeren Niveaus bestimmt, wurden am Konversionselektronenspektrum Werte von  $E_1 = (48,9 \pm 0,4) \text{ keV}^4$  und  $E_1 = 48,1 \text{ keV}^5$  ermittelt. Aus der Halbwertszeit und den gemessenen Verhältnissen der Konversionskoeffizienten  $\alpha_K/\alpha_L = 3^5$  und  $\alpha_{L1}/\alpha_{L2} = 1,00 \pm 0,25^6$  konnte auf M $\beta$ -Strahlung geschlossen werden. Der Übergang ist so stark konvertiert, daß es mit den üblichen Meßmethoden nicht gelang, den Faktor der inneren Umwandlung zu bestimmen. Als untere Grenze werden für den Gesamtkonversionskoeffizienten  $\alpha \geq 50^7$  und  $\alpha \geq 400^5$  angegeben.

Der zweite 37 keV-Übergang folgt dem ersten in einer Zeit, die kleiner ist als  $4 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^8$ . Für die Energie der Strahlung wurden aus dem Konversionselektronenspektrum Werte von  $E_2 = 37 \text{ keV}^4$  und  $E_2 = 36,3 \text{ keV}^5$  gewonnen. Die genaueste Energiebestimmung mit dem Kristallspektrometer ergab  $E_2 = (37,05 \pm 0,01) \text{ keV}^9$ . Aus den bisher gemessenen Konversionskoeffizienten  $\alpha = 0,6^{10}$ ,  $\alpha \sim 1^5$ ,  $\alpha = 1,3^{11}$  und  $\alpha = 1,44 \pm 0,23^{12}$  folgt, daß es sich bei dem Übergang wahrscheinlich um E1-Strahlung handelt.

Der Kernspin des  $\text{Br}^{80}$  (18 min) wurde nach der Atomstrahlmethode zu  $I = 1$ , der des  $\text{Br}^{80m}$  (4,4 Std) zu  $I = 5$  bestimmt<sup>13</sup>.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Konversionskoeffizienten des hochkonvertierten 49 keV-Übergangs zu messen. Dabei wurde auch der Umwandlungsfaktor des zweiten Übergangs neu bestimmt.

### Messungen

Zur Herstellung der Präparate wurden 75 cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br gereinigt<sup>14</sup> und 1 Std mit verlangsamen Neutronen bestrahlt, die aus der Reaktion Be( $d, n$ ) in einem Kaskadenbeschleuniger stammten. Das Äthylbromid wurde 5 min mit 1 cm<sup>3</sup> doppelt destilliertem Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige aktive Bromlösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt

<sup>5</sup> LIDOFKY, L., P.A. MACKLIN u. C.S. WU: Phys. Rev. **78**, 318 (1950). — LIDOFKY, L., R. GOLD u. C.S. WU: Phys. Rev. **94**, 780 (1954).

<sup>6</sup> MIHELICH, J.W.: Phys. Rev. **87**, 646 (1952).

<sup>7</sup> HAMMILL, W.H., u. Y.A. YOUNG: J. Chem. Phys. **20**, 888 (1952).

<sup>8</sup> WRIGHT, E., u. M. DEUTSCH: Phys. Rev. **82**, 277 (1951).

<sup>9</sup> CHUPP, E.L., J.W.M. DUMOND, F.J. GORDON, R.C. JOPSON u. H. MARK: Phys. Rev. **112**, 532 (1958).

<sup>10</sup> BERTHELOT, A.: Ann. phys. **19**, 219 (1944).

<sup>11</sup> ROTHWELL, P., u. D. WEST: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **63**, 539 (1950).

<sup>12</sup> SCHACHBASJAN, B.A., u. L.I. RUSINOW: Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. **19**, 308 (1955).

<sup>13</sup> LIPWORTH, E., H.L. GARVIN u. T.M. GREEN: Bull. Amer. Phys. Soc. **4**, 11 (1959).

<sup>14</sup> BREITENBERGER, E.: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **69**, 453 (1955).



und ein Tropfen davon auf der Präparatunterlage eingedunstet. 4 Std nach Bestrahlungsende war die 18 min-Aktivität im radioaktiven Gleichgewicht mit dem 4,4 Std-Körper. Die 36 Std-Aktivität des  $\text{Br}^{82}$  wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Um die Lebensdauer des  $\text{Br}^{80\text{m}}$  zu bestimmen, wurde der zeitliche Abfall der 37 keV- $\gamma$ -Linie über 24 Std verfolgt. Die gemessene Halbwertszeit von  $T_{\frac{1}{2}} = (4,40 \pm 0,05)$  Std ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von KING und VOIGT<sup>15</sup>, die  $T_{\frac{1}{2}} = (4,38 \pm 0,02)$  Std fanden.

### 1. Faktor der inneren Umwandlung für den 37 keV-Übergang

Der Faktor der inneren Umwandlung  $\alpha$  ist definiert als Quotient der Wahrscheinlichkeiten für die Emission eines Konversionselektrons  $W_e$  und eines  $\gamma$ -Quants  $W_\gamma$ ,

$$\alpha = \frac{W_e}{W_\gamma}. \quad (1)$$

Im vorliegenden Fall wurde er aus der Gesamtzahl der 37 keV-Übergänge  $N = N_e + N_\gamma$  und der Zahl der unkonvertiert ausgesandten  $\gamma$ -Quanten  $N_\gamma$  eines Präparats bestimmt:

$$\alpha = \frac{N - N_\gamma}{N_\gamma}. \quad (2)$$

Zur Messung der Gesamtzahl der Übergänge  $N$  wurde die Tatsache benutzt, daß jedem 37 keV-Übergang ein 49 keV-Übergang vorangeht, bei dem mit etwa 99,7% Wahrscheinlichkeit Konversionselektronen ausgesandt werden. Bringt man ein  $\text{Br}^{80\text{m}}$ -Präparat zwischen die beiden Hälften eines Anthrazen-Spaltkristalls<sup>16</sup>, so wird darin bei praktisch jedem Zerfall ein 49 keV-Konversionselektron registriert, und zwar bei einer Energie von 49 keV vermindert um die Ablösearbeit der  $K$ -,  $L$ - oder  $M$ -Schale. Wenn außer beim 49 keV-Übergang auch beim 37 keV-Übergang ein Konversionselektron ausgesandt wird, werden beide Elektronen gleichzeitig nachgewiesen, und es entsteht eine Summenlinie bei 86 keV vermindert um die entsprechenden Ablösearbeiten. Ein so mit einem Einkanaldiskriminator gemessenes Konversionselektronenspektrum zeigt Fig. 2. Die Gesamtfläche der nicht voneinander getrennten Linien ist ein Maß für die Gesamtzahl  $N$  der 37 keV-Übergänge.

Die gleiche Größe  $N$  konnte unabhängig davon aus der Zahl der nachfolgenden  $\beta^-$ - und  $\beta^+$ -Übergänge des  $\text{Br}^{80}$  (18 min) im radioaktiven Gleichgewicht bestimmt werden. Die Intensität des kontinuierlichen

<sup>15</sup> KING, A.M., u. A.E. VOIGT: Phys. Rev. **105**, 1310 (1957).

<sup>16</sup> HOFFMANN, K.-W.: Z. Physik **148**, 298 (1957).

$\beta$ -Spektrums wurde im Anthrazen-Spaltkristall gemessen. Die Übereinstimmung der Messungen am Konversionselektronenspektrum und am  $\beta$ -Spektrum innerhalb der Fehlergrenzen von 2% war eine Gewähr dafür, daß die Intensitätsbestimmung korrekt ist.

Um die Zahl der unkonvertiert ausgesandten  $\gamma$ -Quanten  $N_\gamma$  zu messen, wurde der Anthrazenkristall, der das Präparat enthielt, in die Bohrung eines NaJ-Lochkristalls gebracht. Bei bekannter Nachweiswahrscheinlichkeit konnte aus der Intensität der gemessenen 37 keV-Linie direkt auf die Zahl der ausgesandten Quanten geschlossen werden. Die Energie dieser  $\gamma$ -Quanten liegt dicht oberhalb der K-Kante des Jods (33,16 keV). Um sicherzustellen, daß nicht zufällig eine feuchte, nichtfluoreszierende Oberflächenschicht des NaJ-Kristalls die Quanten teilweise absorbiert, wurden mehrere Kristalle verschiedener Hersteller verwendet. Nachweisinstrument für alle Messungen war ein Einkanal-diskriminator.

Bei der Messung der 37 keV-Linie mußte ein Untergrund berücksichtigt werden, der zum größten Teil Compton-Kontinuum der 620 keV- und der Positronen-Vernichtungsstrahlung des 18 min- $\text{Br}^{80}$  ist. Er ist besonders niedrig bei Messungen mit dünnen NaJ-Kristallen, da dann die Ansprechwahrscheinlichkeit für Strahlung hoher Energie sehr klein ist. Außer den im Handel erhältlichen NaJ-Kristallen wurde deshalb ein Lochkristall mit 2 mm dicken Wänden hergestellt (Nr. 3 der Tabelle). Wenn man diesen Kristall in der üblichen Weise mit einem dicht anliegenden Reflektor umgibt, erhält man eine Halbwertsbreite von 65 % für die 37 keV-Linie und eine nur unvollkommene Trennung der Linie von der Br-K-Strahlung bei 12 keV. Ein erheblich besseres Auflösungs-

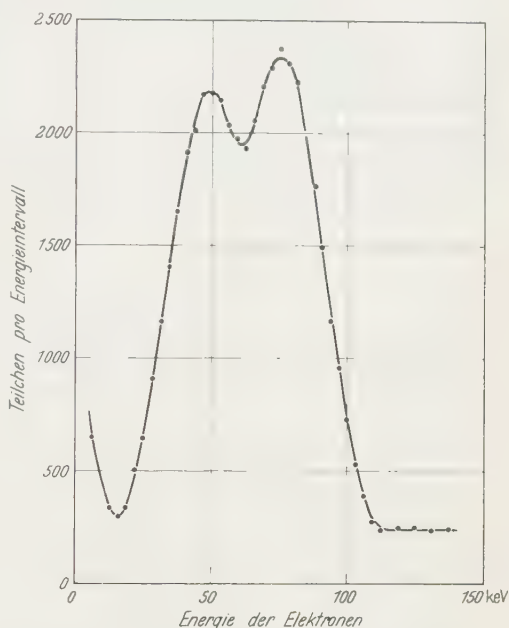


Fig. 2. Konversionselektronenspektrum des  $\text{Br}^{80m}$ , gemessen mit einem 1 cm<sup>3</sup> Anthrazen-Spaltkristall. Das Spektrum enthält zwei Liniengruppen bei  $E \leq 49$  keV (Nachweis einer 49 keV-Konversion bei der Energie des Übergangs minus Ablösearbeit des Elektrons aus der K-, L- oder M-Schale des Br) und bei  $E \leq 86$  keV (gleichzeitiger Nachweis zweier Konversionselektronen vom 49 keV- und vom 37 keV-Übergang bei der Summenenergie minus zwei Ablösearbeiten)

vermögen konnte mit der in Fig. 3 skizzierten Anordnung erreicht werden, bei der sich der NaJ-Kristall in optischem Kontakt mit einem kegelförmigen Plexiglaslichtleiter befindet. Die 37 keV-Linie hatte damit eine Halbwertsbreite von 40% und konnte gut von dem geringen Untergrund getrennt werden.

Die Ansprechwahrscheinlichkeit der Apparatur für 37 keV- $\gamma$ -Strahlung  $A$  (37 keV), die das Ansprechvermögen des NaJ-Kristalls und die Absorption im Anthrazen und Al berücksichtigt, war der Messung nicht direkt zugänglich. Gemessen wurde die Ansprechwahrscheinlichkeit für 32 keV-Ba-K-Strahlung  $A$  (32 keV) in der beim Br<sup>80</sup> verwendeten Versuchsanordnung. Das gesuchte Ansprechvermögen  $A$  (37 keV) unterscheidet sich von dem gemessenen  $A$  (32 keV) nur wenig und konnte mit Hilfe einer berechneten Korrektur daraus ermittelt werden.

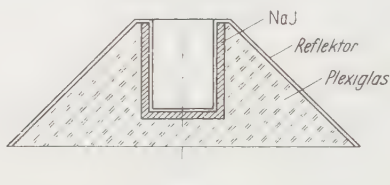


Fig. 3. Montage eines dünnwandigen NaJ-Lochkristalls. Der kegelförmige Plexiglaslichtleiter steht durch Silikonöl in optischem Kontakt mit dem Kristall und verbessert die Lichtsammlung

Zur Messung der Ansprechwahrscheinlichkeit  $A$  (32 keV) für Ba-K-Strahlung diente ein Cs<sup>137</sup>-Präparat in einem Anthrazen-Spaltkristall, der dem bei den Br-Versuchen verwendeten glich. Im Spaltkristall wurde die Zahl der Konversionselektronen des 662 keV-Übergangs bestimmt, im NaJ-Lochkristall die Zahl der registrierten Ba-K-Quanten. Aus dem Verhältnis  $\alpha_K/\alpha_{K+L+M} = 4,6 \pm 0,1$ <sup>17</sup> beim Ba<sup>137</sup> und der Fluoreszenzausbeute  $\omega_K = 0,87$ <sup>18</sup> für Ba folgt, daß bei  $(71,5 \pm 0,5)\%$  aller Konversionsprozesse K-Strahlung ermittelt wird. Damit und mit dem gemessenen Verhältnis der Zahl der Ba-K-Quanten zur Zahl der Konversionselektronen läßt sich die Ansprechwahrscheinlichkeit  $A$  (32 keV) der jeweiligen Versuchsanordnung für Ba-K-Strahlung ermitteln. Die gemessenen Werte sind nicht 100% wegen der Absorption der  $\gamma$ -Quanten im Anthrazen und Al und stimmen mit den aus den bekannten Absorptionskoeffizienten für Anthrazen, Al und NaJ berechneten gut überein.

Um zur hier interessierenden Ansprechwahrscheinlichkeit  $A$  (37 keV) für 37 keV-Br- $\gamma$ -Strahlung zu gelangen, wurde an den gemessenen Werten  $A$  (32 keV) für jeden Kristall eine berechnete Korrektur

<sup>17</sup> GRAVES, G. A., L. M. LANGER u. R. D. MOFFAT: Phys. Rev. **88**, 344 (1952). — MAERKER, R. E., u. R. D. BIRKHOFF: Phys. Rev. **89**, 1159 (1953).

<sup>18</sup> BERGSTRÖM, I.: In K. SIEGBAHN, Beta- and Gamma-Ray-Spectroscopy. Amsterdam 1955.

angebracht. Dabei mußte unter anderem berücksichtigt werden, daß die Energien der intensivsten Linien der Ba-K-Strahlung unterhalb der Jod-K-Kante liegen und daher im Gegensatz zur 37 keV-Strahlung des Broms keinen Beitrag zum Escape-Peak liefern. Die Größe des Escape-Peaks im Lochkristall wurde besonders gemessen. Er ist bei den Kristallen 1 und 2 (Tabelle) etwa 2,5mal kleiner als bei senkrechtem Einfall von Strahlung auf eine ebene NaJ-Fläche.

Außer mit drei Lochkristallen wurden Messungen mit einem planen 2 mm dicken NaJ-Kristall (3,8 cm  $\varnothing$ ) durchgeführt. Die Quanten fielen dabei auf eine NaJ-Kristallspaltfläche, die nur mit einer 25  $\mu$  Al-Folie bedeckt war. Das Präparat im Anthrazen-Kristall befand sich in einem festen Abstand von 2 cm von der NaJ-Kristalloberfläche. Für diesen Abstand wurde wie bei den Lochkristallen die Ansprechwahrscheinlichkeit mit der Ba $^{137}$ -K-Strahlung bestimmt.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die gewonnenen Ergebnisse:

Tabelle. Nachweiswahrscheinlichkeiten von Ba-K-Strahlung A (32 keV) und von 37 keV- $\gamma$ -Strahlung A (37 keV) bei Verwendung verschiedener NaJ-Kristalle und damit bestimmte Konversionskoeffizienten  $\alpha$  (37 keV) für den 37 keV-Übergang des  $\text{Br}^{80m}$

Nr.	Beschreibung des Kristalls	Hersteller	Nachweiswahrscheinlichkeit		$\alpha$ (37 keV)
			A (32 keV)	A (37 keV)	
1	Lochkristall 5,1 cm $\times$ 4,4 cm $\varnothing$ , Bohrung: 3,8 cm tief, 1,9 cm $\varnothing$ mit 0,8 mm Al ausgekleidet	Harshaw	80 %	81 %	1,69
2	Wie 1	National Radiac	79 %	80 %	1,55
3	Dünnwandiger Lochkristall 2,7 cm $\times$ 2,1 cm $\varnothing$ , Bohrung: 2,5 cm tief, 1,6 cm $\varnothing$ mit 0,2 mm Al ausgekleidet	Verfasser	80 %	85 %	1,58
4	Planer Kristall 2 mm $\times$ 3,8 cm $\varnothing$ , Spaltfläche mit 25 $\mu$ Al-Fenster	Harshaw	7,7 %	6,7 %	1,52

Als Mittelwert erhält man für den Gesamtkonversionskoeffizienten des 37 keV-Übergangs beim  $\text{Br}^{80m}$

$$\alpha(37 \text{ keV}) = 1,59 \pm 0,10.$$

## 2. Faktor der inneren Umwandlung für den 49 keV-Übergang

Bei bekanntem Konversionskoeffizienten des 37 keV-Übergangs genügt es, das Intensitätsverhältnis der 37 keV- und der 49 keV- $\gamma$ -Strahlung zu messen, um den Umwandlungsfaktor des isomeren Übergangs zu bestimmen.

Die Messung wurde mit dem in<sup>19, 20</sup> beschriebenen Filterdifferenzverfahren durchgeführt. Die  $\gamma$ -Strahlung eines Präparats, das auf einer  $20\ \mu$  dicken Hostaphanfolie eingetrocknet war, wurde mit einem scheibenförmigen NaJ-Kristall von 2 mm Dicke und 3,8 cm  $\varnothing$  nachgewiesen. Fig. 4 zeigt ein mit einem Einkanaldiskriminator aufgenommenes Spektrum. Die 37 keV-Linie ist so intensiv, daß sie trotz ihrer geringen Halbwertsbreite von 22% die schwache 49 keV-Linie völlig überdeckt. Mit

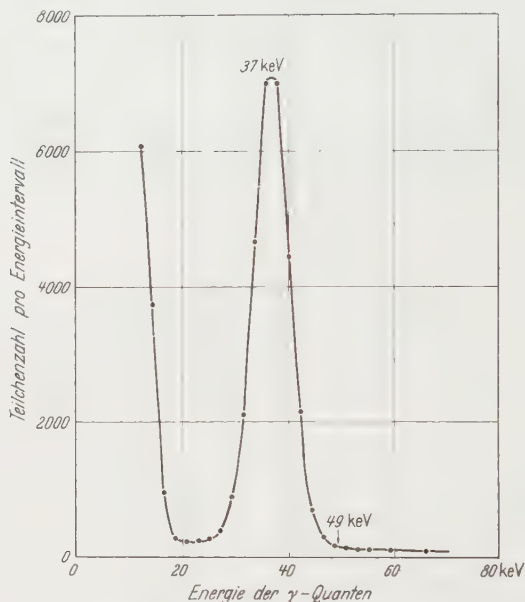


Fig. 4.  $\gamma$ -Spektrum des  $\text{Bi}^{209}$ , gemessen mit einem 2 mm dicken NaJ-Kristall (3,8 cm  $\varnothing$ ). Bei 86 keV wurde keine Linie gefunden

dem Filterdifferenzverfahren gelang es, die beiden Linien voneinander zu trennen. Die Versuchsanordnung ist in<sup>20</sup> beschrieben, der Abstand zwischen Präparat und Kristall betrug hier 10 cm.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Energie der 49 keV-Linie zwischen den  $K$ -Kanten der Elemente Eu (48,51 keV) und Gd (50,23 keV) liegt. Als Material für die Differenzfilter wurden Sm (46,85 keV) und Gd gewählt. Die Dicke der Filter wurde so abgeglichen, daß sie für die Ba-K-Strahlung eines  $\text{Cs}^{137}$ -Präparats gleich durchlässig waren. Eine Kontrollmessung an der linken Linienflanke der 37 keV-Linie (Fig. 4) zeigte, daß dies auch für 37 keV-Strahlung zutraf. Der Kanal des Einkanaldiskriminators wurde mit Hilfe der 46,5 keV-Eichlinie eines  $\text{RaD}$ -Präparates so eingestellt, daß er 90% der 49 keV-Linie und einen

<sup>19</sup> ROSS, P. A.: J. Opt. Soc. Amer. **16**, 433 (1928).

<sup>20</sup> KRAUSE, I. Y.: Z. Physik **151**, 210 (1958).



möglichst kleinen Teil der 37 keV-Linie erfaßte. Aus der Differenz der Zählraten mit dem Sm- und dem Gd-Filter konnte bei bekannter Filterdurchlässigkeit für 49 keV die Intensität der gesuchten Linie bestimmt werden. Die Durchlässigkeiten wurden mit Er- $K_\alpha$ -Strahlung, die einem Gemisch von  $\text{ErF}_3$  und  $\text{S}^{35}$  entstammte und mit einem zweiten Filterpaar ausgeblendet wurde, gemessen.

In der gleichen Weise wurde die Intensität der 37 keV-Linie mit einem Ba-Cs-Filterpaar bestimmt.

Für das Intensitätsverhältnis der beiden  $\gamma$ -Linien ergab sich damit

$$\frac{N_\gamma(49 \text{ keV})}{N_\gamma(37 \text{ keV})} = 0,087 \pm 0,006.$$

Der Wert enthält Korrekturen für die Durchlässigkeiten der Differenzfilter und eines 0,6 cm dicken Plexiglasfilters, das die  $\beta$ -Strahlen absorbierte. Außerdem wurde ein geringer Anteil von Bremsstrahlung abgezogen, der durch die  $\beta$ -Strahlen im Präparat und Plexiglasfilter entsteht und im Energieintervall zwischen 46,85 und 50,23 keV mitgemessen wurde. Die Intensität dieses Anteils ergab ein besonderer Versuch.

Mit dem auf S. 247 angegebenen Wert von  $\alpha(37 \text{ keV}) = 1,59 \pm 0,10$  erhält man daraus den Gesamtkonversionskoeffizienten des 49 keV-Übergangs beim  $\text{Br}^{80m}$

$$\alpha(49 \text{ keV}) = 298 \pm 30.$$

### Vergleich mit berechneten Werten

Die gemessenen Faktoren können mit den von ROSE<sup>21</sup> berechneten verglichen werden. Für E1-Strahlung der Energie 37,05 keV erhält man durch Interpolation zwischen den tabellierten Werten als Summe der  $K$ -,  $L$ - und  $M$ -Konversionskoeffizienten

$$\alpha_1(37,05 \text{ keV}) = 1,51.$$

(Bei der Berechnung dieses Werts wurde der  $M$ -Konversionskoeffizient bereits mit einem experimentell bestimmten Korrektionsfaktor<sup>22</sup> 0,6 für die Abschirmung der Hülle multipliziert.)

Der gemessene Wert

$$\alpha_{\text{exp}}(37 \text{ keV}) = 1,59 \pm 0,10$$

stimmt mit dem berechneten gut überein. Der für M1-Strahlung berechnete Faktor liegt mit  $\beta_1 = 1,96$  außerhalb der Meßfehlergrenzen.

<sup>21</sup> ROSE, M. E.: Internal Conversion Coefficients, Amsterdam 1958.

<sup>22</sup> CRESSMANN, P. J., u. R. G. WILKINSON: In H. LIPKIN, Proceedings of the Rehovoth Conference on Nuclear Structure, S. 294, Amsterdam 1958.

Für M3-Strahlung der Energie  $(48,9 \pm 0,4) \text{ keV}$  wurde unter den genannten Voraussetzungen der totale Konversionskoeffizient  $\beta_3$  zu

$$\beta_3(48,9 \text{ keV} \pm 0,4 \text{ keV}) = 304 \pm 16$$

berechnet.

Auch hier ist die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert

$$\alpha_{\text{exp}}(49 \text{ keV}) = 298 \pm 30$$

befriedigend. Daraus geht hervor, daß Gliedern höherer Ordnung, die nach KRUTOW u. Mitarb.<sup>23</sup> bei der Berechnung von Konversionskoeffizienten für hohe Multipolordnungen und kleine Energien nicht vernachlässigbar sein sollen, hier noch kein bedeutender Einfluß zukommt. Der für E3-Strahlung berechnete Konversionskoeffizient liegt bei  $\alpha_3 = 220$  außerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

Das Bundesatomministerium und das Niedersächsische Kultusministerium stellten für die Arbeit Mittel zur Verfügung.

<sup>23</sup> KRUTOW, V. A., u. K. L. MÜLLER: Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. **22**, 171 (1958).

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

## Weitere Analyse der Spektren des dreiwertigen Samariums in Einkristallen verschiedener Symmetrie

Von

A. FRIEDERICH, K. H. HELLWEGE und H. LÄMMERMANN

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Dezember 1959)

Die Untersuchung der Absorptionsspektren und Zeeman-Effekte von Salzen des dreiwertigen Samariums bei tiefen Temperaturen wird fortgesetzt. Dabei werden noch fehlende Kristallfeldkomponenten des Grundterms bestimmt und aus ihnen die magnetischen spezifischen Wärmen der Salze berechnet. Ferner werden zwei Liniengruppen im sichtbaren Spektralbereich analysiert.

### 1. Einleitung

Die Absorptionsspektren der wasserhaltigen Einkristalle von Samarium-Äthylsulfat, Samarium-Chlorid und Samarium-Nitrat sowie ihre Zeeman-Effekte wurden bereits in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> bei tiefen Temperaturen untersucht. Es wurden damals sieben im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich beobachtete Liniengruppen im einzelnen beschrieben und teilweise gedeutet.

In der vorliegenden Arbeit werden weitere Ergebnisse an denselben Salzen mitgeteilt, insbesondere werden die früher<sup>1</sup> noch nicht gefundenen Kristallfeldkomponenten des Grundterms im Samarium-Chlorid und -Nitrat bestimmt, sowie zwei weitere Liniengruppen näher untersucht.

Die experimentellen Einzelheiten sind dieselben wie früher<sup>1</sup>. Ebenso sei wegen der Definition der Kristallquantenzahlen, der Auswahlregeln für elektrische und magnetische Dipolstrahlung sowie der Theorie der Zeeman-Effekte auf die frühere Arbeit verwiesen.

### 2. Die Grundtermaufspaltung im Samarium-Chlorid und Samarium-Nitrat

Der Grundterm  $^6H_{5/2}$  des dreiwertigen Samariums spaltet in allen Salzen in drei Kramers-Dubletts I, II und III auf. Bei den bisher<sup>1</sup> verwendeten Schichtdicken und bei Temperaturen von 4,2 bis 80 °K wurden in keiner der 14 Liniengruppen Übergänge von den angeregten Komponenten II und III des Grundterms im Samarium-Chlorid und von der Komponente III im Samarium-Nitrat aus beobachtet. Dagegen

<sup>1</sup> LÄMMERMANN, H.: Z. Physik **150**, 551 (1958).

hatten SPEDDING und BEAR<sup>2</sup> aus Aufnahmen mit geringerer Dispersion und ohne genaue Kenntnis der theoretisch möglichen Anzahl auf sogar sechs Komponenten im Samarium-Chlorid geschlossen (vgl. Tabelle 1), was im Widerspruch zur Theorie steht.

Tabelle 1. Kristallfeldkomponenten des Grundterms  ${}^6H_{5/2}$

Komponente	Äthylsulfat*	Nitrat	Chlorid	Chlorid**
I	0 cm <sup>-1</sup>	0 cm <sup>-1</sup>	0 cm <sup>-1</sup>	0 cm <sup>-1</sup>
II	53,8 cm <sup>-1</sup>	41,0 ± 1,0 cm <sup>-1</sup>	154,5 ± 2,0 cm <sup>-1</sup>	145 cm <sup>-1</sup> 160 cm <sup>-1</sup>
III	63,6 cm <sup>-1</sup>	136,5 ± 1,0 cm <sup>-1</sup>	214,0 ± 4,0 cm <sup>-1</sup>	204 cm <sup>-1</sup> 217 cm <sup>-1</sup> 300 cm <sup>-1</sup>

\* nach <sup>1</sup>

\*\* nach <sup>2</sup>

Es wurden daher die Spektren bei Temperaturen von 150 und 200 °K und den dabei wegen der Linienverbreiterung benötigten bedeutend

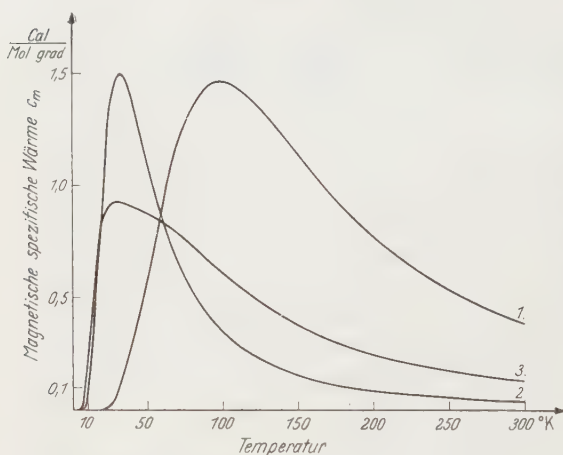


Fig. 1. Magnetische spezifische Wärmen des wasserhaltigen Samarium-Chlorides (Kurve 1), Samarium-Äthylsulfats (2) und Samarium-Nitrats (3) in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet aus der in Tabelle 1 angegebenen Lage der Grundtermkomponenten

größeren Schichtdicken nochmals aufgenommen. Dabei wurden die zu erwartenden Übergänge gefunden, jedoch waren die beobachteten Linien äußerst schwach und obendrein etwa 20 cm<sup>-1</sup> breit, so daß die aus ihnen abgeleiteten Lagen der angeregten Grundtermkomponenten II und III nur mit einer beträchtlichen Fehlergrenze angegeben werden können, s. Tabelle 1.

Je zwei der bei SPEDDING und BEAR angegebenen Werte liegen so

nahe beieinander und bei den von uns gefundenen Komponenten II und III des Chlorids, daß man annehmen kann, es handle sich hierbei innerhalb der im Vergleich zu unseren noch größeren Fehlergrenzen ebenfalls jeweils nur um eine Komponente, so daß unsere in Tabelle 1 angegebenen Komponenten II und III auch durch die Messungen von

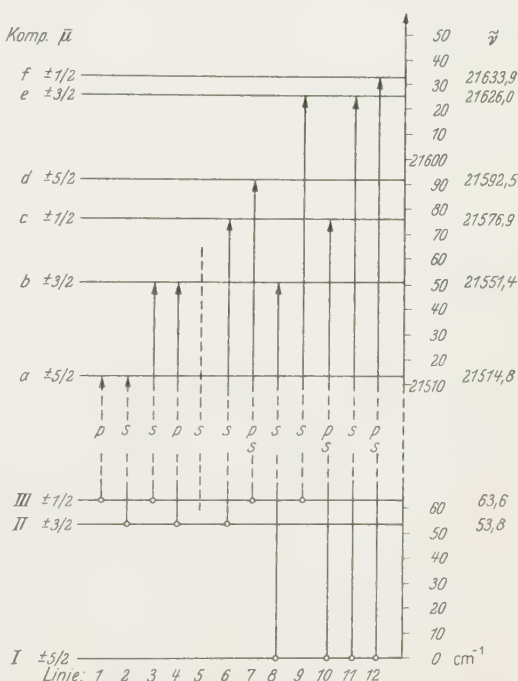
<sup>2</sup> SPEDDING, F.H., u. R.S. BEAR: Phys. Rev. **42**, 76 (1932).

SPEDDING und BEAR belegt sind. Dagegen konnten Anzeichen für eine weitere Komponente bei  $300\text{ cm}^{-1}$  in unseren Aufnahmen, wie theoretisch zu erwarten, nicht gefunden werden.

Die mit den in Tabelle 1 enthaltenen Werten berechneten magnetischen spezifischen Wärmen\* sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die Kurven enthalten neben den Fehlergrenzen der Termwerte in Tabelle 1 noch die weitere Unsicherheit, daß die Temperaturabhängigkeit der Komponenten II und III nicht bekannt und also nicht berücksichtigt ist.

### 3. Deutung der Liniengruppe F

Die Liniengruppe F liegt bei  $21580\text{ cm}^{-1}$ . Sie enthält verhältnismäßig breite Linien ( $\Delta\tilde{\nu} \approx 3 \rightarrow 8\text{ cm}^{-1}$ ), die eine Bestimmung der Aufspaltungsfaktoren  $s$  im äußeren Magnetfeld nur mit geringer Genauigkeit gestatten. Die Gruppe besteht bei  $4,2^\circ\text{K}$  im triklinen Samarium-Nitrat aus sieben Linien. Da bei der niedrigen Symmetrie keine Übergänge verboten sind, folgt hieraus für die Drehimpulsquantenzahl im angeregten Term der Wert  $J = \frac{1}{2}$ . Wenn das richtig ist, sind im hexagonalen Äthylsulfat je zwei Kristallfeldkomponenten mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{1}{2}$  und  $\bar{\mu} = \pm \frac{3}{2}$  sowie drei Komponenten mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{5}{2}$  zu erwarten. In Fig. 2 sind das aus den Linien ermittelte Termschema dieses Salzes und die beobachteten Übergänge wieder gegeben, Lage und Quantenzahlen der Grundtermkomponenten waren be-





Linien 8, 10, 11 und 12 bei 4,2 °K mit Hilfe der Auswahlregeln [1; Gl. (2)] Lage und Kristallquantenzahlen der vier Komponenten  $b$ ,  $c$ ,  $e$  und  $f$  des angeregten Terms.

Diese Deutung wird gestützt durch das Verhalten der Komponenten im achsensenkrechten Magnetfeld: die Komponenten  $b$  und  $e$  mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{3}{2}$  zeigen keine Aufspaltung, während  $c$  und  $f$  mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{1}{2}$  deutlich linear aufspalten, wie nach HELLWEGE<sup>3</sup> auch theoretisch zu erwarten ist. Man errechnet in erster Näherung für die Komponenten  $c$  und  $f$  (vgl. auch GRAMBERG<sup>4</sup>) dieselben Aufspaltungsfaktoren

$$s_{\perp c} = s_{\perp f} = 2 \sqrt{10} |a_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}} a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}}| g \quad (1)$$

mit dem Landéschen  $g$ -Faktor des freien Ions und

$$|a_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}}|^2 + |a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}}|^2 = 1, \quad (2)$$

wobei die Koeffizienten  $a_{i\gamma JM\bar{\mu}}$  die Kristallzustände nullter Näherung

$$u_{i\gamma J\bar{\mu}} = \sum_{M=J}^{-J} a_{i\gamma JM\bar{\mu}} \psi_{\gamma JM}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (3)$$

definieren. Zum Beispiel ist bei  $c$  und  $f$ , wo nur  $M = \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{7}{2}$  durchmischt werden,

$$\begin{aligned} u_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{1}{2}} &= a_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2}} + a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2}} \\ &= \left\{ \frac{\frac{1}{2} (K_{\frac{3}{2} \frac{7}{2}} - K_{\frac{7}{2} \frac{7}{2}} + \sqrt{(K_{\frac{3}{2} \frac{7}{2}} - K_{\frac{7}{2} \frac{7}{2}})^2 + 4 |K_{-\frac{3}{2} \frac{7}{2}}|^2})}{\sqrt{|K_{-\frac{3}{2} \frac{7}{2}}|^2 + \frac{1}{4} [K_{\frac{3}{2} \frac{7}{2}} - K_{\frac{7}{2} \frac{7}{2}} + \sqrt{(K_{\frac{3}{2} \frac{7}{2}} - K_{\frac{7}{2} \frac{7}{2}})^2 + 4 |K_{-\frac{3}{2} \frac{7}{2}}|^2}]^2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{K_{-\frac{3}{2} \frac{7}{2}}}{\sqrt{|K_{-\frac{3}{2} \frac{7}{2}}|^2 + \frac{1}{4} [K_{\frac{3}{2} \frac{7}{2}} - K_{\frac{7}{2} \frac{7}{2}} + \sqrt{(K_{\frac{3}{2} \frac{7}{2}} - K_{\frac{7}{2} \frac{7}{2}})^2 + 4 |K_{-\frac{3}{2} \frac{7}{2}}|^2}]^2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2}}, \right. \\ u_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{1}{2}} &= -a_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} \frac{3}{2}} - a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}}^* \psi_{\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2}} - \frac{7}{2}, \\ u_{2\gamma \frac{1}{2} \frac{1}{2}} &= -a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2}} + a_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}}^* \psi_{\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2}}, \\ u_{2\gamma \frac{1}{2} - \frac{1}{2}} &= a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} \frac{3}{2}} - a_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}} \psi_{\gamma \frac{1}{2} - \frac{7}{2}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Zur Bestimmung von  $g$  aus dem Experiment müßten nach Gl. (1) die beiden Koeffizienten  $|a_{1\gamma \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{1}{2}}|$  und  $|a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}}|$  bekannt sein. Man könnte sie aus dem achsenparallelen Zeeman-Effekt bestimmen, wenn dieser nicht im Vergleich zur Linienbreite zu klein wäre. So läßt sich nur die folgende Abschätzung durchführen:

<sup>3</sup> HELLWEGE, K.H.: Z. Physik **127**, 513 (1950).

<sup>4</sup> GRAMBERG, G.: Erscheint demnächst in Z. Physik.

Die Russell-Saunders  $g$ -Werte der sechs theoretisch möglichen Terme liegen zwischen  $g=0,8$  und  $g=1,231$ , wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2. Russell-Saunders  $g$ -Faktoren der theoretisch möglichen Terme mit  $J = \frac{1}{2}$  und nach (1) und (9) berechnete größtmögliche Aufspaltungsfaktoren  $s_{\perp}$  für die Komponenten mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{1}{2}$

Term	${}^4L_{\frac{1}{2}}$	${}^2K_{\frac{1}{2}}$	${}^4K_{\frac{1}{2}}$	${}^2I_{\frac{1}{2}}$	${}^4I_{\frac{1}{2}}$	${}^4H_{\frac{1}{2}}$
$g$	0,8	0,933	0,964	1,077	1,108	1,231
$s_{\perp} (\bar{\mu} = \pm \frac{1}{2})$ für						
$ a_{1\gamma JM\bar{\mu}}  = \sqrt{\frac{1}{2}}$	2,530	2,950	3,048	3,405	3,503	3,892

Zwischen diesen beiden Grenzen dürfte auch der gesuchte  $g$ -Wert der Gruppe  $F$  liegen. Ein Vergleich der Lage der Gruppe  $F$  mit den von ELLIOTT, JUDD und RUNCIMAN<sup>5</sup> berechneten Lagen der Quartett-Terme mit  $J = \frac{1}{2}$  in Fig. 3, zeigt, daß  ${}^4H_{\frac{1}{2}}$  energetisch viel höher liegt als  $F$ , so daß dieser Term als angeregter Term nicht in Frage kommt und somit der größte  $g$ -Wert in Tabelle 2 ausscheidet. Damit bleibt für  $g$  der Wertebereich

$$0,8 \lesssim g \lesssim 1,108. \quad (5)$$

Für das Produkt  $|a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{1}{2}} - \frac{5}{2} \frac{1}{2} a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}}|$  folgt aus (1) die Abschätzung

$$0 \leq |a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{1}{2}} - \frac{5}{2} \frac{1}{2} a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}}| \leq \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Die untere Schranke ist der Wert für den Grenzfall fehlender Durchmischung der Zustände  $\psi_{JM}$  des freien Ions durch das Kristallfeld, wobei ein  $a_{i\gamma JM\bar{\mu}}$  gleich eins, das andere null, also auch

$$s_{\perp c} = s_{\perp f} = 0 \quad (7)$$

ist. Außerdem folgt aus (1)

$$K_{-\frac{5}{2} \frac{7}{2}} = 0. \quad (8)$$

Die obere Schranke charakterisiert den anderen Grenzfall sehr starker Durchmischung. Beide Koeffizienten sind vom gleichen Betrag

$$|a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{1}{2}} - \frac{5}{2} \frac{1}{2}| = |a_{1\gamma \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2}}| = 0,707 \quad (9)$$

<sup>5</sup> ELLIOTT, J. P., B. R. JUDD u. W. A. RUNCIMAN: Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A. **240**, 509 (1957).

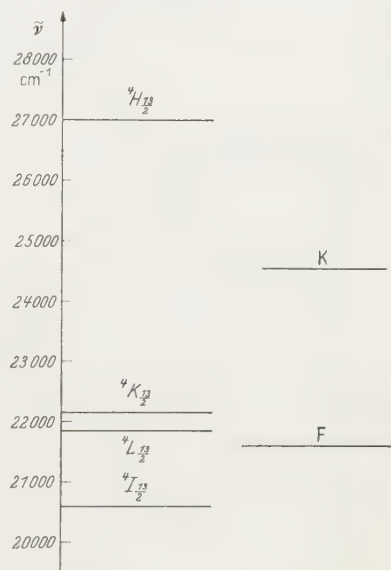


Fig. 3. Teiltermschema: Rechts die beiden beobachteten Terme mit  $J = \frac{1}{2}$  (Liniengruppen  $F$  und  $K$ ). Links die theoretischen Quartett-Terme mit  $J = \frac{1}{2}$  nach <sup>5</sup> zwischen 20000 und 28000  $\text{cm}^{-1}$

was nach (4) nur möglich ist, wenn

$$K_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} = K_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} \quad (10)$$

gilt.

Aus (5) und (6) berechnet sich nach (1) ein Wertebereich für den Aufspaltungsfaktor

$$0 \leq s_{\perp c} = s_{\perp f} \leq 3,5. \quad (11)$$

In Tabelle 2 sind außerdem in der dritten Zeile die nach (1) berechneten größtmöglichen Aufspaltungsfaktoren jedes einzelnen Terms für  $|a_1 \gamma_{\frac{3}{2}}^{1,3} - \frac{5}{2} \frac{1}{2} a_1 \gamma_{\frac{3}{2}}^{1,3} \frac{7}{2} \frac{1}{2}| = \frac{1}{2}$  eingetragen. Sie liegen zwischen 2,54 und 3,6.

Das Experiment liefert die Aufspaltungsfaktoren

$$\left. \begin{aligned} s_{\perp c} &= 3,15 \pm 0,25, \\ s_{\perp f} &= 2,95 \pm 0,25, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

also innerhalb der Fehlergrenzen

$$s_{\perp c} = s_{\perp f} = 3,05 \quad (13)$$

Man kann hieraus durch Vergleich mit Tabelle 2 und (11) zweierlei schließen:

1. Die Terme  ${}^4L_{\frac{1}{2}}^{1,3}$  und  ${}^2K_{\frac{1}{2}}^{1,3}$  scheiden mit großer Wahrscheinlichkeit aus. Dies stimmt damit gut überein, daß  ${}^4L_{\frac{1}{2}}^{1,3}$  früher<sup>1</sup> bereits für einen anderen Term mit  $J = \frac{1}{2}^3$ , nämlich Gruppe  $K$  vorgeschlagen wurde. Die Lage der Dubletts ist bisher nicht berechnet worden, so daß  ${}^2I_{\frac{1}{2}}^{1,3}$  nicht ausgeschlossen werden kann.  ${}^4I_{\frac{1}{2}}^{1,3}$  und  ${}^4K_{\frac{1}{2}}^{1,3}$  liegen auch theoretisch<sup>5</sup> in der Nähe der Gruppe  $F$  (Fig. 3). Es kommen demnach folgende Terme in Frage:

$${}^4I_{\frac{1}{2}}^{1,3}, \quad {}^4K_{\frac{1}{2}}^{1,3} \quad \text{und} \quad {}^2I_{\frac{1}{2}}^{1,3}.$$

2. Die gemessene Aufspaltung ist nicht sehr viel kleiner als die obere Schranke in (11), d.h. der Grenzfall völliger Durchmischung der Zustände durch das Kristallfeld ist angenähert realisiert.

Auch für das achsenparallele Magnetfeld läßt sich nur eine Abschätzung durchführen. Die theoretischen Gleichungen für die Aufspaltungsfaktoren  $s_{\parallel \bar{\mu}}$  der Komponenten  $c$  und  $f$  lauten

$$s_{\parallel \frac{1}{2}}^{(i)} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{6(K_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} - K_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}})}{\sqrt{(K_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} - K_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}})^2 + 4|K_{-\frac{5}{2}\frac{3}{2}}|^2}} \right) g, \quad (14)$$

$$s_{\parallel \frac{1}{2}}^{(j)} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{6(K_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} - K_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}})}{\sqrt{(K_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} - K_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}})^2 + 4|K_{-\frac{5}{2}\frac{3}{2}}|^2}} \right) g. \quad (15)$$

Dabei bleibt unbekannt, ob  $i=c$ ,  $j=f$  ist oder  $i=f$ ,  $j=c$ . Nach Tabelle 2 ist etwa  $g \approx 1$ , und für den zweiten Summanden läßt sich ein möglicher Wertebereich angeben:

$$0 \leq \left| \frac{6(K_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} - K_{\frac{7}{2}\frac{7}{2}})}{\sqrt{(K_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} - K_{\frac{7}{2}\frac{7}{2}})^2 + 4|K_{-\frac{5}{2}\frac{5}{2}}|^2}} \right| \leq 6. \quad (16)$$

Die untere Schranke wird erreicht im Grenzfall völliger Durchmischung der Zustände, es gilt (10), die obere Schranke wird angenommen bei fehlender Durchmischung, es gilt (8). Je nach dem Vorzeichen des zweiten Summanden ergeben sich mit (16) für (14) und (15) folgende Abschätzungen:

$$\frac{1}{2} \approx \frac{g}{2} \leq |s_{\frac{1}{2}}^{(k)}| \leq \frac{7}{2} g \approx \frac{7}{2}, \quad (17)$$

$$0 \leq |s_{\frac{1}{2}}^{(l)}| \leq \frac{5}{2} g \approx \frac{5}{2}. \quad (18)$$

Die oberen Schranken stellen den Zeeman-Effekt des freien Ions dar. Es bleibt dabei ebenfalls unbekannt, ob  $c=k$  und  $f=l$  ist oder umgekehrt.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist weder bei  $c$  noch bei  $f$  eine Aufspaltung beobachtet worden, was unter Berücksichtigung der relativ großen Linienbreite bedeutet, daß sicher für beide Komponenten

$$|s_{\frac{1}{2}}^{(i)}| < 1; \quad |s_{\frac{1}{2}}^{(j)}| < 1 \quad (19)$$

ist. Die gemessene Aufspaltung liegt also sicher näher bei dem Wert des Grenzfalles starker Durchmischung der Zustände als beim Grenzfall verschwindender Durchmischung. Achsenparalleler und achsensenk-rechter Zeeman-Effekt führen zu demselben Ergebnis.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, werden bei höheren Temperaturen weitere Linien beobachtet, die Übergängen von der II- und III-Komponente des Grundterms aus entsprechen. Insbesondere werden durch die Linien 1, 2 und 7 zwei weitere Komponenten  $a$  und  $d$  des angeregten Terms mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{5}{2}$  bestimmt, zu denen Übergänge von I aus verboten sind. Die Linien 3, 4, 6, 9 führen zu den schon bekannten Komponenten. Die Linie 5 ist nicht sicher beobachtet, sie ist sehr schwach und nahe bei 6 gelegen. Immerhin würde durch sie die dritte, noch fehlende Komponente mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{5}{2}$  bestimmt.

Auch im monoklinen Samarium-Chlorid werden bei 4,2 °K nur insgesamt sechs, nämlich vier sehr intensive und zwei schwache Linien beobachtet, gegenüber sieben Linien im Nitrat. Eine Erklärung für diese Beobachtung liefert das Vorhandensein einer pseudohexagonalen

Drehachse senkrecht zur zweizähligen Symmetrieachse<sup>1, 6, 7</sup>. Paßt man die Zustände anstelle der monoklinen Achse dieser Pseudo-Achse an, so hat die unterste Grundtermkomponente die (nur angenähert definierte) Quantenzahl  $\mu = \pm \frac{5}{2}$ , während der obere Term mit  $J = \frac{1}{2}$  drei Kristallfeldkomponenten mit  $\mu = \pm \frac{1}{2}$  und je zwei Komponenten mit  $\mu = \pm \frac{5}{2}$  und  $\mu = \pm \frac{3}{2}$  besitzt. Übergänge mit  $\Delta\mu = \pm 2, \pm 3, \pm 4$  sind verboten. Diese angenähert geltenden Übergangsverbote können die geringe Intensität von zwei Linien und das Fehlen einer weiteren Linie erklären, während die vier intensiven Linien erlaubte Übergänge darstellen.

#### 4. Deutung der Liniengruppe G

Die Gruppe G bei  $22150 \text{ cm}^{-1}$  besteht im Nitrat aus drei Linien etwa gleicher Intensität, im Chlorid aus zwei intensiven und einer schwachen Linie. Der  $J$ -Wert des angeregten Terms ist hiernach  $J = \frac{5}{2}$  \* wie der des Grundterms. Zwischen diesen beiden Termen ist neben elektrischer auch magnetische Dipolstrahlung erlaubt, so daß im Äthylsulfat Übergänge zwischen sämtlichen Komponenten der beiden Terme erlaubt sind.

Wie aus dem Termschema der Fig. 4 hervorgeht, werden im Äthylsulfat auch bereits bei  $4,2^\circ \text{K}$  drei Linien beobachtet. Sie sind nicht sehr scharf. Die Bestimmung der Kristallquantenzahlen gelang wegen des Fehlens von Übergangsverboten nicht aus der Polarisierung der Linien, sondern nur mit Hilfe des Zeeman-Effektes.

Im achsensenkrechten Magnetfeld zeigen nach HELLWEGE<sup>3</sup> nur Terme mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{1}{2}$  und  $\pm \frac{5}{2}$  einen linearen Zeeman-Effekt. Bei einem Term mit  $J = \frac{5}{2}$  kann nach<sup>1</sup>, Gl. (9) sogar nur die Komponente mit  $\bar{\mu} = \pm \frac{5}{2}$  linear mit dem Magnetfeld aufspalten. Von den drei Komponenten der Gruppe G zeigt nur  $b$  eine Aufspaltung im achsensenkrechten Magnetfeld, so daß ihr die Quantenzahl  $\bar{\mu} = \pm \frac{5}{2}$  zugeordnet werden kann.

Im achsenparallelen Magnetfeld sollten sich, da  $2J \leq p = 6$  ist, die Aufspaltungsfaktoren  $s_{\parallel \bar{\mu}}$  wie die  $M$ -Werte verhalten:

$$s_{\parallel \frac{1}{2}} : s_{\parallel \frac{3}{2}} : s_{\parallel \frac{5}{2}} = \frac{5}{2} : \frac{3}{2} : \frac{1}{2}.$$

Die Komponenten  $a$  und  $c$  spalten proportional zu

$$s_{\parallel a} = 3,25 \pm 0,05$$

und

$$s_{\parallel c} = 1,83 \pm 0,10$$

\* Inzwischen auch durch Aufnahmen am  $\text{Sm}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$  bestätigt.

<sup>6</sup> DIEKE, G. H., u. H. M. CROSSWHITE: J. Opt. Soc. Amer. **46**, 885 (1956).

<sup>7</sup> KAHLE, H. G.: Z. Physik **155**, 157 (1959).



Tabelle 3. Russell-Saunders  $g$ -Faktoren der theoretisch möglichen Terme mit  $J = \frac{5}{2}$ 

${}^6H_{\frac{5}{2}}$	${}^4G_{\frac{5}{2}}$	${}^2F_{\frac{5}{2}}$	${}^4F_{\frac{5}{2}}$	${}^2D_{\frac{5}{2}}$	${}^6F_{\frac{5}{2}}$	${}^4D_{\frac{5}{2}}$	${}^4P_{\frac{5}{2}}$	${}^6P_{\frac{5}{2}}$
0,286	0,571	0,857	1,029	1,200	1,314	1,371	1,600	1,886

auf, und es ist

$$s_a : s_c = 1,78 \pm 0,10 = (5,34 \pm 0,30) : 3$$

also nahezu gleich  $5:3$ . Hiermit ergibt sich die Quantenzahl  $\bar{\mu} = \pm \frac{1}{2}$  für  $a$  und  $\bar{\mu} = \pm \frac{3}{2}$  für  $c$ . Die geringe Abweichung vom theoretischen Wert dürfte durch Effekte zweiter Näherung hervorgerufen werden.

Aus den Aufspaltungsfaktoren berechnet sich der  $g$ -Faktor zu

$$g = 1,26 \pm 0,04.$$

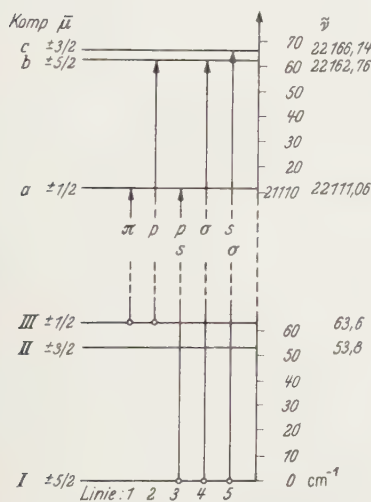


Fig. 4. Termschema und beobachtete Übergänge der Gruppe G im Äthylsulfat. Bezeichnungen wie in Fig. 2.  $\sigma$  bzw.  $\pi$  magnetische Dipole senkrecht bzw. parallel zur  $I_0^z$

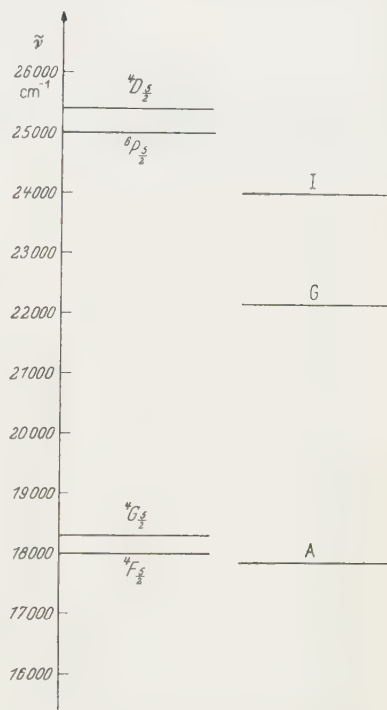


Fig. 5. Teiltermschema: Rechts: drei beobachtete Terme mit  $J = \frac{5}{2}$  (Liniengruppen A, G und J). Links: Die theoretischen Quartett- und Sechstett-Terme mit  $J = \frac{5}{2}$  zwischen 16000 und 26000  $\text{cm}^{-1}$  nach <sup>5</sup>

In Tabelle 3 sind die berechneten  $g$ -Faktoren für die vorkommenden Terme mit  $J = \frac{5}{2}$  angegeben. Da  ${}^6F_{\frac{5}{2}}$  mit Sicherheit im ultraroten Spektralbereich liegt, kommen auf Grund des Zeeman-Effektes nur die Terme  ${}^4F_{\frac{5}{2}}$ ,  ${}^4D_{\frac{5}{2}}$  oder  ${}^2D_{\frac{5}{2}}$  für die Gruppe G in Frage.

Ein Vergleich der Lage der experimentell gefundenen Terme von  $J = \frac{5}{2}$  mit der nach <sup>5</sup> berechneten Lage der Quartetts und Sechstetts in Fig. 5 zeigt, daß keiner der für kleine Spin-Bahn-Wechselwirkung

berechneten Terme in der Nähe der Gruppe  $G$  liegt. Beide oben vorgeschlagenen Quartett-Terme liegen in der Näherung der Theorie<sup>5</sup> sehr nahe bei einem anderen Term mit  $J = \frac{5}{2}$ , und zwar  ${}^4D_{\frac{5}{2}}$  bei  ${}^6P_{\frac{5}{2}}$  und  ${}^4F_{\frac{5}{2}}$  bei  ${}^4G_{\frac{5}{2}}$ . Es könnte einer von ihnen bei Berücksichtigung stärkerer Spin-Bahn-Kopplung durch Wechselwirkung mit seinem Nachbarn in die Nähe der Gruppe  $G$  verschoben werden. Andernfalls bleibt nur  ${}^2D_{\frac{5}{2}}$ , dessen theoretische Lage nicht bekannt ist.

Zum Schluß seien an dieser Stelle noch drei in<sup>1</sup> enthaltene Fehler berichtet: Auf S. 558 muß die drittletzte Zeile heißen:

$$g = 2s_3(I) = 0,596 \pm 0,015.$$

Auf S. 562 in der 9. Zeile gilt  $g_{\text{th}} = 0,984$  für  ${}^4G_{\frac{7}{2}}$ .

Auf S. 566 haben die rechts oben in Fig. 10 angegebenen Wellenzahlen die Werte  $18878,77 \text{ cm}^{-1}$  und  $18877,03 \text{ cm}^{-1}$ .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität für Technische Wissenschaften,  
Budapest, und aus der Forschungsgruppe für Theoretische Physik  
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

## Zur Abhängigkeit der Elektronenaffinität freier Atome von der Ordnungszahl

Von

P. GOMBÁS und K. LADÁNYI

(Eingegangen am 24. Dezember 1959)

Es wird die Elektronenaffinität der Atome  $P(Z=15)$ ,  $S(Z=16)$ ,  $Cl(Z=17)$  und  $Ar(Z=18)$  auf Grund eines erweiterten statistischen Atommodells berechnet und gezeigt, daß diese in der Reihe  $P, S, Cl$  ansteigt, bei  $Cl$  ein Maximum aufweist und für  $Ar$  gleich Null wird, d. h., daß das  $Ar^-$ -Ion nicht existiert. Diese Abhängigkeit der Elektronenaffinität von der Ordnungszahl steht im besten Einklang mit dem empirischen Befund.

### 1. Einleitung

Das statistische Modell des Atoms wurde auf verschiedene Weisen erweitert und korrigiert<sup>1</sup>; unter anderem wurde auch ein Modell ausgearbeitet, in dem die Elektronen nach der Nebenquantenzahl gruppiert sind. Obwohl dieses Modell — das allerdings bisher noch nicht näher untersucht wurde — für einige Atomeigenschaften mit der Erfahrung gut übereinstimmende Resultate liefern dürfte, stellt es voraussichtlich für die äußerste Elektronenschale nicht die beste statistische Approximation dar. Wir haben daher in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> eine unserer Ansicht nach bessere Näherung entwickelt, indem wir die Elektronen nicht nach der Nebenquantenzahl, sondern nach der Hauptquantenzahl gruppierten. Nach den wellenmechanischen Berechnungen des „self-consistent field“ liegen nämlich — wie man sich an Hand der tabellierten Lösungen leicht überzeugt — die äußersten Maxima (Hauptmaxima) der Quadrate der radialen Eigenfunktionen der Quantenzustände, die zu verschiedenen Nebenquantenzahlen, jedoch zur gleichen Hauptquantenzahl gehören, nahe bei derselben Entfernung vom Kern. Durch diese bei nahe gleicher Entfernung vom Kern liegenden Hauptmaxima entstehen die den verschiedenen Werten der Hauptquantenzahl entsprechenden

<sup>1</sup> Man vgl. z. B. GOMBÁS, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Wien: Springer 1949 und den Beitrag von P. GOMBÁS, Statistische Behandlung des Atoms, in FLÜGGES Handbuch der Physik, Bd. 36. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

<sup>2</sup> GOMBÁS, P., u. K. LADÁNYI: Acta phys. Hung. 5, 313 (1955) im folgenden als I zitiert. Man vgl. weiterhin GOMBÁS, P. u. K. LADÁNYI: Acta phys. Hung. 7, 255 (1957) im folgenden als II zitiert; 7, 263 (1957) im folgenden als III zitiert; 8, 301 (1958) im folgenden als IV zitiert.

Elektronenschalen, die die Grundlage der von uns vorgenommenen Erweiterung des statistischen Atommodells bildet.

In diesem erweiterten statistischen Modell werden die zu den einzelnen Hauptquantenzahlen gehörenden Elektronen, d. h. die Elektronen der einzelnen Elektronenschalen gesondert statistisch behandelt und das Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Elektronenzustände wird mit Hilfe des von einem von uns beiden in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> hergeleiteten Zusatzpotentials  $G_l$  berücksichtigt. In dieser früheren Arbeit wurde gezeigt, daß man durch Hinzufügung dieses Zusatzpotentials zum elektrostatischen Potential  $V$ , d. h. durch Einführung des modifizierten Potentials

$$\Phi = V + G_l \quad (1)$$

von jeder Orthogonalitätsforderung bezüglich der Eigenfunktion des in Frage stehenden Elektronenzustandes auf die Eigenfunktionen der energetisch tiefer liegenden Elektronenzustände entoben ist und so verfahren kann, als ob die Elektronen im modifizierten Potential  $\Phi$  die energetisch tiefsten Zustände besetzen würden.

Das nichtklassische Zusatzpotential  $G_l$  ist ein Abstoßungspotential und wirkt auf ein Elektron in einem Quantenzustand mit der Nebenquantenzahl  $l$ ; es resultiert aus dem Paulischen Besetzungsverbot der vollbesetzten und im Verhältnis zu dem in Frage stehenden Quantenzustand energetisch tiefer liegenden Elektronenzustände und hat folgende Form

$$G_l = - \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_l^2 - \frac{1}{4} e a_0 \frac{1}{r^2}, \quad (2)$$

wo  $r$  die Entfernung vom Kern,  $D_l$  die radiale Dichte der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  in den energetisch tiefer liegenden abgeschlossenen Elektronenschalen,  $e$  die positive Elementarladung und  $a_0$  den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet.

## 2. Das zugrunde gelegte erweiterte statistische Modell

Wir geben nun eine kurze Beschreibung des erweiterten statistischen Modells, das unseren Berechnungen zugrunde liegt und verweisen in bezug der Einzelheiten auf die Originalarbeiten<sup>2</sup>. In diesem Modell werden, wie schon gesagt, die Elektronen des Atoms nach der Hauptquantenzahl gruppiert, d. h. die Elektronen des Atoms werden in die Elektronenschalen  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -, ... unterteilt, die den Werten  $n = 1, 2, 3, \dots$  der Hauptquantenzahl entsprechen. Die Elektronen der einzelnen Schalen behandeln wir statistisch, wobei wir das Besetzungsverbot der energetisch tieferen Elektronenzustände durch das modifizierte Potential  $\Phi$

<sup>3</sup> GOMBÁS, P.: Acta phys. Hung. 1, 285 (1952).

in Betracht ziehen. Die Elektronen einer Schale sind — abgesehen von der  $K$ -Schale — in Zuständen mit verschiedenen azimutalen Quantenzahlen gebunden. Um diese auf eine einheitliche statistische Weise behandeln zu können, führen wir statt  $G_l^{(n)}$ , d. h. dem Zusatzpotential, das auf ein Elektron der  $n$ -ten Schale mit der Nebenquantenzahl  $l$  wirkt, einen Mittelwert ein, den wir folgendermaßen definieren. Wenn wir mit  $n_l$  die Anzahl der Elektronen bezeichnen, die in der  $n$ -ten Elektronenschale in einem Quantenzustand mit der Nebenquantenzahl  $l$  gebunden sind, so setzen wir als Mittelwert

$$G^{(n)} = \frac{1}{N_n} \sum_l n_l G_l^{(n)}, \quad (3)$$

wo  $N_n$  die Anzahl aller Elektronen in der  $n$ -ten Schale bezeichnet. Im folgenden nehmen wir an, daß auf alle Elektronen der  $n$ -ten Schale einheitlich durchschnittlich dieses mittlere Zusatzpotential wirkt.

Wir können nun die Energie des Atoms einfach angeben. Hierzu ziehen wir zunächst die Energie der Elektronen in der  $n$ -ten Schale in Betracht. Die kinetische Energie der Elektronen zerfällt in zwei Anteile: in den radialen Anteil  $E_k^{(n)}$ , der mit der Weizsäckerschen Energie identisch ist und in den azimutalen Anteil  $E_\varphi^{(n)}$ . Die potentielle Energie der  $n$ -ten Elektronenschale kann in folgende Anteile zerlegt werden: in die Coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{ck}^{(n)}$  der Elektronen der  $n$ -ten Schale mit dem Kern, in die Coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{ce}^{(n)}$  der Elektronen in der  $n$ -ten Schale mit den Elektronen der übrigen Elektronenschalen, weiterhin in die gegenseitige Coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen in der  $n$ -ten Schale  $E_e^{(n)}$  und schließlich in die aus dem Zusatzpotential  $G^{(n)}$  resultierende Energie  $E_g^{(n)}$ . Die einzelnen Energieteile sind die folgenden

$$E_k^{(n)} = \frac{1}{8} e^2 a_0 \int \frac{(\text{grad } \varrho_n)^2}{\varrho_n} dv, \quad (4)$$

$$E_\varphi^{(n)} = \sum_l n_l \frac{1}{2} e^2 a_0 \int \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{\varrho_n}{N_n} dv, \quad (5)$$

$$E_{ck}^{(n)} = -e \int V_k^{(n)} \varrho_n dv, \quad (6)$$

$$E_{ce}^{(n)} = -e \int V_e^{(n)} \varrho_n dv, \quad (7)$$

$$E_e^{(n)} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N_n}\right) e^2 \iint \frac{\varrho_n(\mathbf{r}) \varrho_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} dv dv', \quad (8)$$

$$E_g^{(n)} = -e \int G^{(n)} \varrho_n dv, \quad (9)$$

wo

$$V_k^{(n)} = \frac{Ze}{r} \quad (10)$$



das vom Kern und

$$V_e^{(n)} = -e \sum_{n'=1}^{n_\mu} \int \frac{\varrho_{n'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{v}', \quad (11)$$

das von den übrigen Elektronenschalen (mit Ausnahme der  $n$ -ten Schale) erzeugte elektrostatische Potential,  $\varrho_n$  die Dichte der Elektronen in der  $n$ -ten Schale,  $Z$  die Ordnungszahl,  $N_n$  die Anzahl der Elektronen in der  $n$ -ten Schale,  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  Ortsvektoren,  $r = |\mathbf{r}|$  die Entfernung vom Kern,  $d\mathbf{v}$  das Volumenelement und  $n_\mu$  die maximale Hauptquantenzahl der besetzten Elektronenzustände im Atom bezeichnet; der Strich neben dem Summenzeichen in (11) bedeutet, daß die Summation auf den Wert  $n' = n$  nicht auszudehnen ist. Der Faktor  $1 - \frac{1}{N_n}$  vor (8) steht zur Ausschaltung der elektrostatischen Selbstwechselwirkung der Elektronen.

Die Gesamtenergie  $E$  des Atoms gestaltet sich folgendermaßen

$$E = \sum_{n=1}^{n_\mu} (E_k^{(n)} + E_\varphi^{(n)} + E_g^{(n)} + E_{ek}^{(n)} + \frac{1}{2} E_{ee}^{(n)} + E_e^{(n)}). \quad (12)$$

Der Faktor  $1/2$  von  $E_{ee}^{(n)}$  steht zur Vermeidung der doppelten Zählung der Wechselwirkung der Elektronen von verschiedenen Schalen.

Die Dichteverteilung der Elektronen in der  $n$ -ten Elektronenschale,  $\varrho_n$ , setzen wir folgendermaßen an

$$\varrho_n = A_n r^{2(n-1)} e^{-2\lambda_n r}, \quad (13)$$

wo  $A_n$  den Normierungsfaktor

$$A_n = \frac{(2\lambda_n)^{2n+1} N_n}{4\pi(2n)!} \quad (14)$$

und  $\lambda_n$  einen Variationsparameter bedeutet, der aus der Minimumforderung der Energie des Atoms festzustellen ist.

Mit dem Ansatz (13) läßt sich die Integration in den Energieintegralen (4) bis (9) einfach durchführen und die Energie des Atoms als Funktion der Variationsparameter  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  bestimmen.

Die Berechnung der Dichteverteilung der Elektronen kann man in erster Näherung in der Weise durchführen, daß man das Atom beginnend von der  $K$ -Schale sukzessive aufbaut und annimmt, daß die Änderung der Dichteverteilung der Elektronen in den inneren Elektronenschalen bei Hinzufügung einer neuen Elektronenschale ausschließlich durch die Erhöhung des Kernpotentials verursacht wird, daß also die Elektronen in der hinzugefügten Elektronenschale auf die Elektronenverteilung der inneren Schalen keinen merklichen Einfluß ausüben. Dies bedeutet, daß man sukzessive jeweils nur einen Variationsparameter zu bestimmen hat. Für die Elektronenverteilung in der  $K$ -Schale ergibt sich hierbei die Hylleraassche erste Näherung des Zweielektronenproblems.

Auf diese Weise wurden in I und II Berechnungen für die Elektronenverteilung der Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X, sowie für das  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Hg}^{++}$ -Ion durchgeführt, wobei sich im radialen Dichteverlauf der Elektronen an den Stellen der einzelnen Schalen gut ausgeprägte Maxima ergeben, die mit den Maxima der „self-consistent field“-Berechnungen gut übereinstimmen. Näheres hierüber ist in I und II zu finden.

Nachdem man die Parameter  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  bestimmt hat, kann man auch die Energien von Atomen und Ionen berechnen, die, wie in III gezeigt wurde, zu Resultaten führen, die mit den halbempirischen wellenmechanischen ebenfalls gut übereinstimmen.

### 3. Berechnung von Elektronenaffinitäten

Die Elektronenaffinität kann ganz ähnlich zu den Ionisierungsenergien berechnet werden. Letztere, und zwar die ersten drei Ionisierungsenergien des Ar-Atoms, wurden von den Verfassern in IV berechnet. Die Berechnung der Elektronenaffinität geschieht ganz ähnlich, man berechnet die Energie des neutralen Atoms  $E$  und zieht davon die Energie des negativen Ions  $E^-$  ab; die Differenz dieser Energien

$$W = E - E^- \quad (15)$$

ist die Elektronenaffinität. Es handelt sich also um die Berechnung der Ionisierungsenergie des negativen Ions. Da die Ionisierungsenergie des negativen Ions im wesentlichen aus der durch die Ionisierung bedingten Änderung der äußersten Elektronenschale resultiert, hat man zur Berechnung der Ionisierungsenergie des negativen Ions die Energie der äußersten Elektronenschale des Ions und Atoms möglichst genau zu berechnen. Hierzu haben wir sowohl zur Energie des negativen Ions als zu der des neutralen Atoms auch diejenige Energie hinzugenommen, die einerseits aus der gegenseitigen Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen in der äußersten Schale (mit der Hauptquantenzahl  $n_\mu$ ) resultiert und andererseits aus der Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen der äußersten Schale mit den Elektronen der benachbarten inneren Schale entsteht. Wenn wir für die Korrelationsenergie einen vereinfachten Ausdruck<sup>4</sup> gebrauchen, den man mit dem Ausdruck der Austauschenergie zusammenziehen kann, so ergibt sich

$$E_{ac} = -\kappa'_a \int \varrho_{n_\mu}^{\frac{1}{2}} dv - \frac{4}{3} \kappa'_a \int \varrho_{n_\mu-1}^{\frac{1}{2}} \varrho_{n_\mu} dv. \quad (16)$$

Hier bedeutet das erste Glied auf der rechten Seite die gegenseitige Austausch- und Korrelationsenergie der Elektronen in der äußersten Elektronenschale und das zweite Glied auf der rechten Seite diejenige

<sup>4</sup> Man vgl. IV, sowie GOMBÁS, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 77 ff. u. S. 96 ff. Wien: Springer 1949.

Energie, die aus der Austausch- und Korrelationswechselwirkung dieser Elektronen mit den Elektronen der benachbarten inneren Schale resultiert. Diejenige Energie, die aus der Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen in der äußersten Schale mit den Elektronen der weiter innen gelegenen Schalen entsteht, kann man vernachlässigen, da sich die entsprechenden Elektronendichten praktisch nicht überdecken.

Die Energie des negativen Ions wurde nun in der Weise berechnet, daß wir die Elektronendichte in allen Elektronenschalen, mit Ausnahme der äußersten, mit der Elektronendichte im freien Atom als identisch voraussetzten und die Elektronendichte der äußersten Elektronenschale aus dem Minimum der Gesamtenergie des Ions bestimmten.

Tabelle. Die berechneten und die empirischen Elektronenaffinitäten  $W$  in eV-Einheiten für die Atome Na, P, S, Cl, Ar und K

Atom	Z	II'		
		berechnet	empirisch	halbempirisch
Na	11	0,84	—	0,0
P	15	1,12	—	0,3
S	16	1,25	2,5	1,5
Cl	17	3,10	3,78	3,1
Ar	18	0	0	(-1,0)
K	19	0,82	—	—

Die Berechnungen haben wir für die Atome P ( $Z=15$ ), S ( $Z=16$ ), Cl ( $Z=17$ ) und Ar ( $Z=18$ ) durchgeführt. Für Ar ergibt sich aus unseren Berechnungen für die Elektronenaffinität der Wert 0, was bedeutet, daß das Ar<sup>-</sup>-Ion nicht existiert. Die Resultate sind in der dritten Kolonne der Tabelle angegeben. In derselben Kolonne dieser Tabelle haben wir auch die von GÁSPÁR und MOLNÁR<sup>5</sup> berechneten Elektronenaffinitäten der Atome Na und K angeführt, die diese Autoren mit einer Methode erhielten, die mit der hier angewendeten große Ähnlichkeit aufweist.

Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die empirischen<sup>6</sup> und halbempirischen<sup>7</sup> Werte der Elektronenaffinitäten angegeben.

Die für die Elektronenaffinitäten berechneten Resultate sind sehr befriedigend. Von P ( $Z=15$ ) bis Ar ( $Z=18$ ) zeigen die berechneten Werte genau den empirisch gefundenen charakteristischen Gang mit der Ordnungszahl. Von  $Z=15$  bis  $Z=17$  steigt die Elektronenaffinität mit der Ordnungszahl und erreicht beim Cl ( $Z=17$ ) ein Maximum; für

<sup>5</sup> GÁSPÁR, R., u. B. MOLNÁR: Acta phys. Hung. 5, 75 (1955).

<sup>6</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Teil I, S. 213. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.

<sup>7</sup> Aus einer Zusammenstellung von MASSEY, H. S. W.: Negative Ions, 2. Aufl., S. 19. Cambridge: Cambridge Univ. Press 1950.

$Z = 18$  (beim Ar) fällt die berechnete Elektronenaffinität auf 0 ab und beginnt von dort an wieder langsam anzusteigen.

Der Betrag der berechneten Elektronenaffinitäten zeigt von den empirischen allerdings stellenweise größere Abweichungen. Bei der Beurteilung dieser Sachlage muß man jedoch berücksichtigen, daß sich die berechneten Elektronenaffinitäten als die Differenz zweier großer Zahlen (von der Größenordnung der Gesamtenergie des Atoms z. B. bei Cl von der Größenordnung von  $10^4$  eV) ergeben; man muß also die Energie des negativen Ions und des neutralen Atoms sehr genau berechnen, um für die Elektronenaffinität genaue Werte zu erhalten. Wenn man in Betracht zieht, daß das zugrunde gelegte statistische Verfahren an sich eine ziemlich grobe Näherung darstellt, so sind die Abweichungen der berechneten Elektronenaffinitäten von den empirischen verständlich.

Schließlich sei noch erwähnt, daß für die Elektronenaffinität in einer Reihe des periodischen Systems für Atome, die in der äußersten Elektronenschale  $p$ -Elektronen enthalten, also z. B. in der Reihe der Atome Al, Si, P, S, bei denen die Anzahl der  $p$ -Elektronen in der äußersten Elektronenschale bzw. 1, 2, 3 und 4 beträgt, kein monotoner Verlauf zu erwarten ist, sondern die Elektronenaffinität des P-Atoms mit drei  $p$ -Elektronen voraussichtlich kleiner ist als die der beiden Nachbarn<sup>8</sup>. Dies kann natürlich durch das von uns zugrunde gelegte Modell nicht erfaßt werden.

---

<sup>8</sup> Man vgl. MASSEY, H. S. W.: Negative Ions, 2. Aufl., S. 18 ff. Cambridge: Cambridge Univ. Press 1950.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Die Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen für Positronen und Elektronen kleiner Energie

Von

K. GUBERNATOR, P. H. HECKMANN und A. FLAMMERSFELD

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Januar 1960)

The scintillation response of anthracene crystals to positrons and electrons is investigated in the energy region below 200 keV and is found to be linear within experimental error, with an intercept on the energy axis of a few keV, depending on size and surface conditions of the crystal. The light yield of positrons might be slightly below that of electrons, but the difference is less than about 2%.

### 1. Einleitung

Die Lichtausbeute von organischen Szintillationskristallen für Elektronen wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren untersucht<sup>1-7</sup>. Während ältere Messungen<sup>1,2</sup> bei kleinen Energien einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Lichtausbeute und der Energie der Elektronen ergaben, stimmen die Ergebnisse der neueren Arbeiten dahingehend überein, daß die Lichtausbeute innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen eine lineare Funktion der Elektronenenergie ist, sobald diese größer als etwa 10 keV ist.

Über entsprechende Messungen für Positronen sind bislang keine Veröffentlichungen bekannt geworden. Man kann zwar erwarten, daß die Lichtausbeute für Positronen sich von der für Elektronen nicht wesentlich unterscheiden wird, doch ist diese Annahme nicht ohne weiteres selbstverständlich, da sich z.B. die Energieverluste und die Reichweiten von Positronen und Elektronen deutlich unterscheiden<sup>8-10</sup>.

<sup>1</sup> HOPKINS, J. I.: Rev. Sci. Instrum. **22**, 29 (1951). — Phys. Rev. **77**, 406 (1950).

<sup>2</sup> TAYLOR, C. J., W. K. JENTSCHKE, M. E. REMLEY, F. S. EBY u. P. P. KRUGER: Phys. Rev. **84**, 1034 (1951).

<sup>3</sup> ROBINSON, W. H., u. W. K. JENTSCHKE: Phys. Rev. **95**, 1412 (1954).

<sup>4</sup> FOWLER, J. M., u. C. E. ROOS: Phys. Rev. **98**, 996 (1955).

<sup>5</sup> BIRKS, J. B., u. F. D. BROOKS: Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 721 (1956).

<sup>6</sup> HOFFMANN, K. W.: Z. Physik **148**, 303 (1957).

<sup>7</sup> JOHNSTON, L. W., R. D. BIRKHOFF, J. S. CHEKA, H. H. HUBBELL u. B. G. SAUNDERS: Rev. Sci. Instrum. **28**, 765 (1957).

<sup>8</sup> NELMS, A. T.: Circ. Nat. Bur. Stand. **577**, 1 (1956).

<sup>9</sup> GUBERNATOR, K.: Z. Physik **152**, 183 (1958).

<sup>10</sup> GUBERNATOR, K., u. A. FLAMMERSFELD: Z. Physik **156**, 179 (1959).



Andererseits werden Szintillationskristalle häufig auch zur Messung von Positronenspektren benutzt, so daß die vorliegende Untersuchung wünschenswert schien.

## 2. Apparatur

Als Positronenquelle dient ein  $\text{Na}^{22}$ -Präparat von etwa 0,7 mC Stärke, für die Vergleichsmessungen mit Elektronen wird ThB verwendet. Ein magnetisches  $60^\circ$ -Sektorfeldspektrometer dient dazu, aus dem kontinuierlichen Positronen- oder Elektronenspektrum die gewünschte Energie auszublenden. Spektrometer und Präparate sind bereits in einer früheren Arbeit beschrieben worden<sup>9</sup>. An die Austrittsblende des Spektrometers schließt sich der zu untersuchende Anthrazen-kristall an, der mit einem Photomultiplier in optischem Kontakt steht. Um den Multiplier vor Streufeldern des Spektrometers zu schützen, befindet sich zwischen Kristall und Photokathode ein zylindrischer Lichtleiter aus Plexiglas von 23 cm Länge und 3 cm Durchmesser, der zur Verbesserung der Lichtsammlung mit einer Aluminiumfolie umkleidet ist. Photomultiplier und Lichtleiter sind von einer 1 mm starken  $\mu$ -Metall-Abschirmung umgeben. Vorversuche mit einem  $\text{Cs}^{137}$ -Präparat ergaben völlige Unabhängigkeit des Verstärkungsfaktors des Multipliers von Stärke und Richtung des Spektrometerfeldes.

Über dem Kristall befindet sich ein kegelstumpffartiger Aluminiumreflektor, der in der Mitte eine kreisförmige Öffnung von 7 mm Durchmesser besitzt, durch die die Elektronen oder Positronen auf den Kristall treffen können. Das Spektrometer bildet die Quelle auf die Oberfläche des Kristalls ab.

Die vom Multiplier gelieferten Impulse werden verstärkt und mit einem Einkanaldiskriminator analysiert. Die Lage des Maximums der so erhaltenen Impulsverteilung (Linienbreite bei 150 keV etwa 25 %) ist ein Maß für die Lichtausbeute  $S$ .

Die Messungen wurden mit Kristallen verschiedener Größe und Oberflächenbeschaffenheit durchgeführt. Folgende Anthrazen-Kristalle wurden verwendet:

Kristall 1. Dicke 3 mm, Querschnitt etwa  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Der Kristall wurde nach sorgfältiger Politur etwa 2 min in sehr reines Benzol gelegt, dann herausgenommen und sofort mit Fließpapier getrocknet. Dieses Verfahren hatte den Zweck, eine eventuell durch die Politur entstandene beschädigte Oberflächenschicht<sup>11</sup> abzulösen.

Kristall 2. Dicke 3 mm, Querschnitt etwa  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Dieser Kristall wurde zunächst wie Nr. 1 vorbehandelt, dann wurde aber eine dünne

<sup>11</sup> LIPSETT, F. R., D. M. J. COMPTON u. T. C. WADDINGTON: J. Chem. Phys. **26**, 1444 (1957).

Schicht von der Oberfläche abgespalten, so daß die Elektronen oder Positronen hier auf eine unbearbeitete frische Spaltfläche auftrafen.

Kristall 3. Dicke 0,22 mm, Querschnitt etwa  $1 \text{ cm}^2$ . Es handelte sich hier um eine Schicht, die nach dem Verfahren von LIPSETT<sup>12</sup> aus einer Lösung von Anthrazen in Dimethylformamid auskristallisiert worden war\*.

Kristall 4. Würfel der Größe  $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ . In den Kristall wurde ein zylindrisches Loch von 7 mm Durchmesser und 15 mm Tiefe gebohrt, danach wurde er wie Nr. 1 behandelt. Er wurde so auf dem Lichtleiter montiert, daß durch eine Blende von 6 mm Durchmesser die Positronen nur auf den Boden des Loches fallen konnten.

Sämtliche Kristalle wurden zur Herstellung des optischen Kontakts mit einem hochviskosen Silikonöl auf den Lichtleiter geklebt. Bei den Kristallen 1 und 2 variierten die Energien der Elektronen oder Positronen von etwa 30 bis etwa 170 keV. Der nutzbare Energiebereich war nach unten durch das thermische Rauschen des Photomultipliers (Du Mont 6291) und durch die unvermeidbaren Verluste im Lichtleiter (etwa 30%) begrenzt. Bei den Positronen kommt noch hinzu, daß im Spektrum des  $\text{Na}^{22}$  die Zahl der Teilchen bei kleinen Energien stark abnimmt.

Bei Kristall 3 konnten nur Elektronen und Positronen unterhalb von etwa 150 keV benutzt werden, weil die Maximale Reichweite für diese Energie etwa bei 0,2 mm Anthrazen liegt.

Kristall 4 hatte infolge seiner komplizierten geometrischen Form wesentlich ungünstigere Lichtsammel-Eigenschaften als 1 bis 3, so daß nur Energien oberhalb 50 keV (bis 210 keV) verwendet werden konnten.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Bei sämtlichen untersuchten Kristallen ergibt sich, daß die Lichtausbeute  $S$  linear von der Teilchenenergie  $E$  abhängt in der Form

$$S = a(E - E_0).$$

Fig. 1 zeigt das Resultat der Messungen am 3 mm dicken Kristall 1 für Positronen, Fig. 2 für Elektronen.

Der Abszissenabschnitt  $E_0$  hängt von der Art des Kristalls ab. Die Werte von  $E_0^+$  (für Positronen) und  $E_0^-$  (für Elektronen) wurden durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Ergebnisse bei den einzelnen Kristallen sind in der Tabelle zusammengestellt (in den angegebenen Fehlern ist auch die Genauigkeit des Einkanaldiskriminators berücksichtigt).

\* Der Kristall wurde uns freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys. P. KILIAN zur Verfügung gestellt.

<sup>12</sup> LIPSETT, F.R.: Canad. J. Phys. **35**, 284 (1957).

Die Ergebnisse sprechen dafür, daß innerhalb der Fehlergrenzen

$$E_0^+ = E_0^-$$

ist. Bildet man für die Kristalle 1 und 3 die Mittelwerte, so ergibt sich 4,6 keV für Nr. 1 und 3,6 keV für Nr. 3. Dies stimmt gut mit den Werten

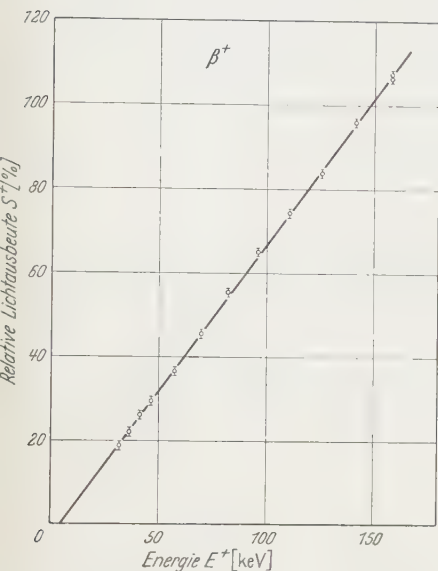


Fig. 1. Lichtausbeute  $S^+$  eines 3 mm dicken Anthrazenkristalls als Funktion der Energie  $E^+$  der Positronen.  $S^+ = 100\%$  für  $E^+ = 148,1$  keV. Abszissenabschnitt:  $E_0^+ = (4,4 \pm 0,8)$  keV

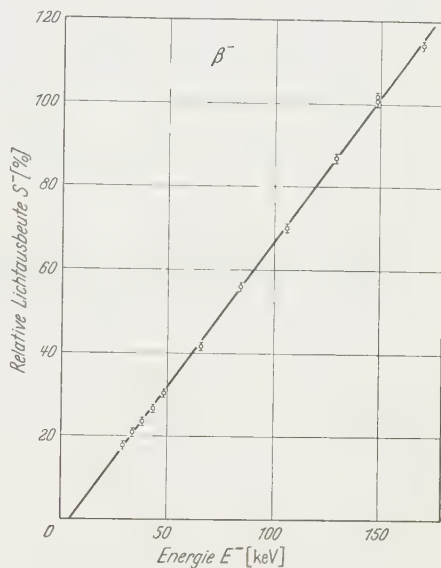


Fig. 2. Lichtausbeute  $S^-$  eines 3 mm dicken Anthrazenkristalls (desselben wie in Fig. 1) als Funktion der Energie  $E^-$  der Elektronen.  $S^- = 100\%$  für  $E^- = 148,1$  keV ( $F$ -Linie von ThB). Abszissenabschnitt:  $E_0^- = (4,8 \pm 0,9)$  keV

4,5 keV (für 1,5 mm Dicke) und 3,5 keV (für 0,28 mm Dicke) überein, die JOHNSTON u. Mitarb.<sup>7</sup> mit elektrostatisch beschleunigten Elektronen gemessen haben.

Tabelle

Kristall Nr.	Dicke (mm)	Bemerkungen	Abszissenabschnitt
1	3	Oberfläche bearbeitet	$E_0^+ = (4,4 \pm 0,8)$ keV $E_0^- = (4,8 \pm 0,9)$ keV
2	3	unbearbeitete Spaltfläche	$E_0^+ = (7,6 \pm 0,7)$ keV $E_0^- = (7,0 \pm 0,7)$ keV
3	0,22	aus Lösung auskristallisiert	$E_0^+ = (4,1 \pm 0,8)$ keV $E_0^- = (3,1 \pm 0,8)$ keV
4	—	Lochkristall	$E_0^+ = (9,5 \pm 1,1)$ keV

Der größere Abszissenabschnitt bei Kristall 2 besagt, daß die Lichtausbeute hier etwas kleiner als bei 1 ist, so daß die Verwendung einer

frischen Spaltfläche keine Verbesserung gegenüber der geschilderten Methode der Oberflächenbearbeitung bringt.

Direkte Vergleiche der Lichtausbeute  $S^+$  für Positronen mit der Lichtausbeute  $S^-$  für Elektronen wurden bei den Kristallen 1 bis 3 durchgeführt, und zwar bei der Energie  $E^+ = E^- = 148,1$  keV, der Energie der  $F$ -Linie von ThB. Die Apparatur gestattet es, in verhältnismäßig kurzer Zeit das Positronen- gegen das Elektronenpräparat oder umgekehrt auszutauschen. Das Verhältnis  $S^+(148,1 \text{ keV})/S^-(148,1 \text{ keV})$  ergibt sich bei allen Kristallen etwas kleiner als 100% ; im Mittel ist

$$\frac{S^+(148,1 \text{ keV})}{S^-(148,1 \text{ keV})} = (98,4 \pm 1,1) \%.$$

Die Werte der Einzelmessungen liegen zwischen 98 und 99%. Der angegebene mittlere Fehler berücksichtigt neben den Schwankungen der Verstärkung auch Eich- und Einstellfehler des magnetischen Spektrometers.

Die größere Rückstreuung von Elektronen gegenüber der von Positronen<sup>13</sup> kann nicht für einen etwaigen Unterschied der Lichtausbeute verantwortlich gemacht werden. Bei den hier in Betracht kommenden Energien und Kernladungszahlen liegt der Rückstreuoeffizient bei etwa 5%<sup>14</sup>, und das Energiespektrum der rückgestreuten Elektronen ist praktisch konstant zwischen  $E=0$  und der Energie der Primärelektronen, wenn senkrechter Einfall vorliegt<sup>15</sup>. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich leicht zeigen, daß der von der Rückstreuung herührende Untergrund im Impulsspektrum des Anthrazenkristalls das Maximum der Impulsverteilung für Elektronen von 150 keV um weniger als  $1^0_{00}$  nach unten verschiebt; für Positronen ist diese Verschiebung noch geringer, und sie wird für beide Teilchensorten auch bei allen kleineren Energien nie größer als etwa  $1/_{10}$  des experimentellen Fehlers. Der Einfluß der Rückstreuung auf die Größe der Lichtausbeute kann demnach völlig vernachlässigt werden.

Die beschriebenen Versuche können als erneute Bestätigung derjenigen früheren Messungen mit Elektronen angesehen werden, die einen linearen Zusammenhang zwischen Energie und Lichtausbeute ergeben haben<sup>3-7</sup>, und zeigen darüber hinaus:

1. Auch für Positronen hängt die Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen linear von der Energie ab.

2. Der Unterschied der Lichtausbeute für beide Teilchensorten kann, wenn überhaupt vorhanden, nur gering sein. Zwar ergeben die Vergleichsmessungen systematisch etwas — im Mittel um 1,6% — kleinere

<sup>13</sup> SELIGER, H.H.: Phys. Rev. **88**, 408 (1952).

<sup>14</sup> HOLLIDAY, J.E., u. E. J. STERNGLASS: J. Appl. Phys. **28**, 1189 (1957).

<sup>15</sup> KANTER, H.: Ann. Phys., Lpz. **20**, 144 (1957).

Lichtausbeuten für Positronen, doch hat der mittlere Fehler ( $\pm 1,1\%$ ) die gleiche Größenordnung. Die Gleichheit der Abszissenabschnitte  $E_0$  läßt darauf schließen, daß ein etwaiger Unterschied der Lichtausbeuten  $S^+$  und  $S^-$  in einer etwas verschiedenen Steigung  $a$  der Geraden  $S = a(E - E_0)$  bestehen müßte. Die vorliegenden Untersuchungen lassen jedenfalls den Schluß zu, daß die Lichtausbeute für Positronen um höchstens etwa 2% kleiner sein kann als die Lichtausbeute für Elektronen.

Daß die Lichtausbeuten von Anthrazen für Elektronen und Positronen auch bei höheren Energien praktisch gleich sind, wurde schon von SCHMIDT-OTT<sup>16</sup> durch Vergleich des in einem Anthrazen-Spaltkristall gemessenen Elektronenspektrums von  $\text{Cu}^{64}$  mit dem Positronenspektrum desselben Kerns gezeigt.

Heirn Dr. W.-D. SCHMIDT-OTT sind wir für die uns im Anfang dieser Untersuchungen geleistete Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir der Research Corporation, New York, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die zur Verfügung gestellten Mittel.

<sup>16</sup> SCHMIDT-OTT, W.D.: Z. Physik **154**, 286 (1959).



Aus dem Institut für Reine und Angewandte Kernphysik der Universität Kiel

## Über Messungen des Impulsspektrums und des positiven Exzesses von Ultrastrahlungsteilchen auf Meereshöhe\*

Von

O. C. ALLKOFER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. November 1959)

Mit einem Ultrastrahlungs-Impulsspektrographen, bei dem die Ortsanzeige der geladenen Ultrastrahlungsteilchen durch Parallel-Platten-Funkenzähler und die Ablenkung durch einen Permanentmagneten von einer Ablenkkraft von  $4000 \times 20 \text{ Gauß} \cdot \text{cm}$  erfolgte (der Aufbau dieser Apparatur wurde bereits früher beschrieben), wurde das Impulsspektrum der  $\mu$ -Mesonen der kosmischen Ultrastrahlung in einem Impulsbereich von  $2 \cdot 10^8$  bis  $6 \cdot 10^{10} \text{ eV/c}$  auf Meereshöhe gemessen. Die Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit anderen derartigen Messungen überein. Drei Meßpunkte des Intensitätsverhältnisses von positiven zu negativen Mesonen (positiver Exzeß) werden ebenfalls angegeben.

### Einleitung

Das Impulsspektrum der Ultrastrahlungsteilchen ist seit den Messungen von I. G. WILSON<sup>1</sup> wiederholt gemessen worden. Dabei geschah die Registrierung der Bahnkrümmungen bei den ersten Messungen mit Hilfe der Nebelkammermethode. Die neueren Messungen des Impulsspektrums wurden mit Impulsspektrographen durchgeführt, die sich zur Ortsanzeige der Teilchenbahnen oberhalb und unterhalb eines homogenen Magnetfeldes der Zählrohrlagen bedienen. Zwei derartige Impulsspektrographen wurden bisher aufgebaut: der eine befindet sich in Manchester und wurde von B. D. HYAMES, G. MYLROI, B. G. OWEN und I. G. WILSON entwickelt<sup>2</sup>, der andere befindet sich in Melbourne und wird von G. E. CARO, J. K. PARRY, und H. D. RATHGEBER<sup>3</sup> betrieben. Obwohl diese Ultrastrahlungsspektrographen gegenüber der Nebelkammermethode viele Vorteile aufweisen, haben sie andererseits insofern Nachteile, als die geometrische Dimension der Apparatur, ebenso wie die experimentelle und finanzielle Aufwendigkeit zugenommen hat. Das

\* Vorgetragen auf der Physikertagung in Berlin am 1. 10. 1959.

<sup>1</sup> WILSON, I. G.: Nature, Lond. **158**, 415 (1946).

<sup>2</sup> HYAMS, B. D., M. G. MYLROI, B. G. OWEN u. I. G. WILSON: Proc. Phys. Soc., Lond. A **63**, 1053 (1950).

<sup>3</sup> CARO, D. E., J. K. PARRY u. H. D. RATHGEBER: Aust. J. Sci. Res. A **4**, 16 (1951).

vorliegende Impulsspektrum wurde mit einem Impulsspektrographen gemessen, bei dem die Ortsanzeige der geladenen Teilchen oberhalb und unterhalb des Magnetfeldes durch Parallel-Platten-Funkenzähler erfolgte. Da die Ortsgenauigkeit des einzelnen Funkens eines Funkenzählers wesentlich besser ist als die eines Geiger-Müller-Zählrohrs konnte im Vergleich zu den Impulsspektrometern, die sich der Zählrohrlagen zur Ortsanzeige bedienen, die geometrische Dimension und die experimentelle Aufwendigkeit wesentlich reduziert werden. Der Aufbau dieser Apparatur wurde bereits früher beschrieben<sup>4</sup>. Dieser Spektrograph wurde zur Messung des Impulsspektrums und des Intensitätsverhältnisses von positiven zu negativen  $\mu$ -Mesonen herangezogen.

### Die Genauigkeit der Impulsmessung

Wie in <sup>4</sup> bereits angegeben wurde, ist der Teilchenort, der durch einen Funken in einem Parallel-Platten-Funkenzähler angezeigt wird, mit einem mittleren Fehler von 0,2 bis 0,3 mm behaftet. Dieser Fehler geht selbstverständlich in den Fehler des Impulses ein, da ja die Impulsmessung der Höhenstrahlungsteilchen letzten Endes auf eine Messung des Winkels der durch die Funken oberhalb und unterhalb des Magneten bestimmten Geraden hinausläuft. Nimmt man von den zwei eine Gerade bildenden Funken den einen als fest an, so hat man als mittleren Fehler im Winkel

$$\Theta = \frac{m_x}{2a}, \quad m_x = \sqrt{\frac{2}{3}} m'_x = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 0,024 \text{ cm},$$

wo  $m'_x$  den Ortsfehler des einzelnen Funken und  $a$  den Abstand zweier Funkenzähler angibt. Da der festgehaltene Funke ebenfalls mit dem Fehler  $m_x$  behaftet ist, hat man richtiger zu sagen:

$$\Theta = 2 \frac{m_x}{2a}.$$

Für die beiden Zähler, die unterhalb des Magnetfeldes die Gerade bestimmen, hat man einen entsprechenden Fehler im Winkel, so daß man als mittleren Fehler der beiden Geraden von der Ungenauigkeit  $m'_x$  des einzelnen Funken herrührend erhält:

$$\Theta_G = \frac{m_x}{a}.$$

Als weitere Fehlerquelle bei der Impulsmessung ist der Fehler durch die Vielfachstreuung zu werten. Beim Durchgang durch Materie wird die Bahn eines Teilchens durch die Vielfachstreuung modifiziert. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen mit dem Impuls  $p$  und der

<sup>4</sup> ALLKOEFER, O.C.: Atomkernenergie H. 10 (1959).

Geschwindigkeit  $\beta$  in einem Winkel zwischen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  abgelenkt wird nach MOLIERE<sup>5</sup> gegeben durch

$$M(\varphi, \beta) d\varphi = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{\varphi^2}{2\sigma^2}} d\varphi + M' d\varphi,$$

wobei  $M' d\varphi$  den Teil der Mehrfach- und Einzelstreuung beschreibt. Der Anteil der Vielfachstreuung ist also eine Gauß-Verteilung mit der Halbwertsbreite

$$\Theta_S = \chi_c \sqrt{\frac{B}{2}}$$

mit

$$\chi_c = 22,9 \cdot 10^6 \frac{Z}{\beta} \sqrt{\frac{\delta}{A}},$$

wobei  $\delta$  die Dicke in g/cm<sup>2</sup> angibt. Da  $B \sim 10$ , erhält man

$$\Theta_S = 51,2 \cdot 10^6 Z \sqrt{\frac{q d}{A}} \frac{1}{\beta} [^\circ]$$

oder im Bogenmaß ausgedrückt

$$\Theta_S = 0,89 \cdot 10^6 Z \sqrt{\frac{q d}{A}} \frac{1}{\beta}.$$

Setzt man für  $Z$ ,  $A$ ,  $q$  und  $d$  die entsprechenden Daten für die Kupferelektroden der Zähler ein, so erhält man einen Streuwinkel von:

$$\Theta_S = 1,88 \cdot 10^6 \frac{1}{\beta}.$$

Während also der Gasentladungsfehler  $\Theta_G$  umgekehrt proportional mit dem Abstand der Funkenzähler geht, geht der Fehler der Vielfachstreuung umgekehrt proportional mit dem Impuls und der Geschwindigkeit des Teilchens.

Nun wäre es ein leichtes, sich den Abstand auszurechnen, für den der Gasentladungsfehler für einen bestimmten Impuls etwa um einen Faktor 2 geringer wäre als der Fehler durch die Vielfachstreuung, so daß der Gasentladungsfehler gegenüber dem Fehler der Vielfachstreuung vernachlässigt werden könnte. Da man aber nicht einen bestimmten Impuls, sondern das Spektrum messen will, müßte man für jeden Impuls einen anderen Zählerabstand vorgeben. Andererseits erfordern große Impulse so große Abstände für obige Bedingungen, daß man kaum mehr eine brauchbare Intensitätsrate zu erwarten hätte. Bei unseren Messungen wurde ein Zählerabstand von 7,5 cm gewählt und dabei in Kauf genommen, daß mit zunehmendem Impuls des Teilchens der Fehler des Impulses wegen

$$\frac{\Theta_G}{\Theta_S} = 0,138 \cdot 10^{-8} \cdot \beta$$

<sup>5</sup> MOLIERE, G.: Z. Naturforsch. 3a, 78 (1948).

immer größer wird. Setzt man:

$$\Theta_G = \alpha \Theta_S$$

mit  $\alpha = \alpha(p)$ , so hat man als Gesamtfehler:

$$\Theta_f = \Theta_S \sqrt{1 + \alpha^2} = f \Theta_S, \quad (1)$$

wobei

$$f = \sqrt{1 + \alpha^2}.$$

Nun ist der Zusammenhang zwischen dem Impuls  $p$  und dem durch das Magnetfeld erzeugten Winkel der beiden Geraden gegeben durch

$$p = \frac{300 \cdot B \cdot h}{\Theta_m}.$$

In unserem Falle ist  $B = 3835 \text{ G}$  und  $h = 20 \text{ cm}$ . Damit ergibt sich als Winkel der magnetischen Ablenkung:

$$\Theta_m = \frac{2,3 \cdot 10^7}{p},$$

oder mit Berücksichtigung des Streufeldes:

$$\Theta_m = \frac{2,65 \cdot 10^7}{p}. \quad (2)$$

Aus den Beziehungen (1) und (2) folgt damit für den prozentualen Fehler der Impulsmessung:

$$\frac{\Theta_f}{\Theta_m} = \Delta F = 7,1 \frac{f}{\beta} [\%].$$

Trägt man den Fehler in Abhängigkeit vom Impuls der Ultrastrahlungsteilchen auf, so erhält man die in Fig. 1 angegebene Kurve. Während also die Zunahme des prozentualen Fehlers mit dem Impuls bis etwa  $10^9 \text{ eV/c}$  relativ schwach ist, ist für Impulse größer als  $10^9 \text{ eV/c}$  die Abhängigkeit des Fehlers vom Impuls auf doppellogarithmischem Papier durch eine Gerade darstellbar. Die Zunahme des Fehlers mit größer werdendem Impuls ist sowohl bei den Messungen mit Zählrohrschichten, als auch bei den Messungen mit der Nebelkammermethode vorhanden, wenngleich auch die Ursache bei den einzelnen Apparatetypen verschieden ist.

### Das Impulsspektrum und Diskussion der Ergebnisse

Der in 4 beschriebene Impulsspektrograph wurde zur Messung des Impulsspektrums der  $\mu$ -Mesonen der kosmischen Ultrastrahlung herangezogen. Zur Absorption des größten Teils der Elektronen befand sich über der Apparatur eine Bleischicht von 2 cm, außerdem war in dem

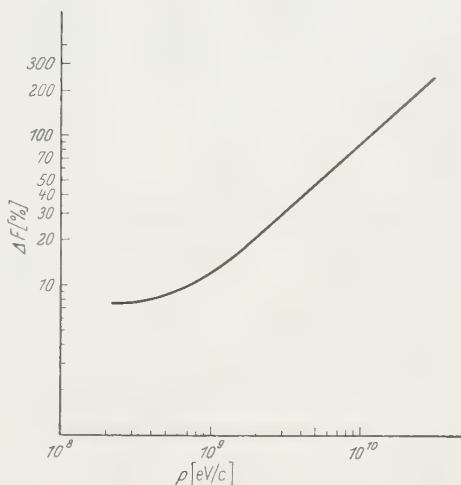


Fig. 1. Prozentual aufgetragener Meßfehler des Impulses in Abhängigkeit von der Größe des gemessenen Impulswertes

Raum, in dem der Impulsspektrograph aufgestellt war, über der Apparatur noch eine Betonschicht von etwa 50 cm Dicke. Sicherlich hat man bei einer 2 cm dicken Bleischicht eine relativ große Schauerrate zu erwarten, da diese Dicke der Bleischicht in etwa dem Maximum der Rossi-Kurve für Schauererzeugung entspricht. Da aber zur Festlegung der Geraden oberhalb und unterhalb des Magnetfeldes jeweils drei Funkenzähler vorhanden sind, können diese Schauer leicht festgestellt werden. Der Abstand des obersten vom untersten Zähler der Apparatur betrug 70 cm. Mit dieser Anordnung konnte das Spektrum von  $2 \cdot 10^8$  bis  $6 \cdot 10^{10}$  eV/c gemessen werden, wobei der Fehler des Impulses bei den größten gemessenen Impulswerten allerdings schon sehr beträchtlich ist. Die Apparatur war 6 Wochen lang dauernd in Betrieb. Die Gesamtzahl der auswertbaren Bahnen betrug:

$$N = 2324.$$

Da durch das magnetische Feld positive und negative Teilchen voneinander unterschieden werden können, wurden außerdem die positiven und die negativen Teilchen separat registriert. Von den 2324 Teilchen waren

$$N_+ = 1255$$

positiv und

$$N_- = 1069$$

negativ. Die Anzahl der Teilchen mit einem Impuls größer 100 BeV/c betrug 18. Es waren im ganzen 83% der Koinzidenzen auswertbar. Durch das Kriterium, das verlangt, daß sich die Bahnen der beiden Geraden oberhalb und unterhalb des Magneten in der Mitte des Magneten schneiden müssen, sind also 17% der Koinzidenzen für die Impulsauswertung unbrauchbar geworden. Das entspricht fast genau der Anzahl der auf Grund der Nullmessung zu erwartenden falschen Bahnen.

Um unsere Ergebnisse mit anderen Messungen vergleichen zu können, haben wir unser Spektrum bei dem Impulswert  $p = 10^9$  eV/c an das durch Rossi angegebene Spektrum, also an den Wert

$$I = 2,45 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{sterad}^{-1} (\text{MeV/c})^{-1}]$$

angepaßt. Da von Rossi für die positiven und negativen  $\mu$ -Mesonen keine separaten Spektren angegeben werden, haben wir aus den Messungen des positiven Exzesses, die von B. G. OWEN und I. G. WILSON<sup>6</sup> bisher mit den geringsten statistischen Fehlern gemacht wurden, zusammen mit dem obigen Wert von  $I$  des Rossi-Spektrums bei dem Impulswert von  $p = 10^9$  eV/c den Anpassungswert der Intensität für positive und negative  $\mu$ -Mesonen berechnet. Man findet

$$I_+ = 1,32 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{sterad}^{-1} (\text{MeV/c})^{-1}]$$

und

$$I_- = 1,13 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{sterad}^{-1} (\text{MeV/c})^{-1}].$$

<sup>6</sup> OWEN, B. G., u. I. G. WILSON: Proc. Phys. Soc., Lond. A **64**, 417 (1951).



Die so angepaßten Spektren wurden für die positiven, negativen und alle  $\mu$ -Mesonen mit ihren statistischen Fehlern aufgetragen und sind in Fig. 2, 3 und 4 zu sehen. Wie daraus ersichtlich ist, liegt das Maximum der Intensität in allen drei Fällen in der Gegend von  $5 \cdot 10^8$  eV/c. Ferner ist erkenntlich, daß sich die Impulsspektren der positiven und der negativen  $\mu$ -Mesonen in ihrer Form nicht unterscheiden bis auf die Tatsache, daß die Intensitätswerte des positiven Spektrums etwas höher liegen als die des negativen Spektrums. In der Figur des Gesamtspektrums ist zum Vergleich das Rossi-Spektrum aufgetragen. Die Übereinstimmung ist ziemlich gut. Die Intensitätswerte im Impulsbereich von  $2 \cdot 10^8$  eV/c bis  $7 \times 10^8$  eV/c sind bei unseren Messungen etwas größer, während die

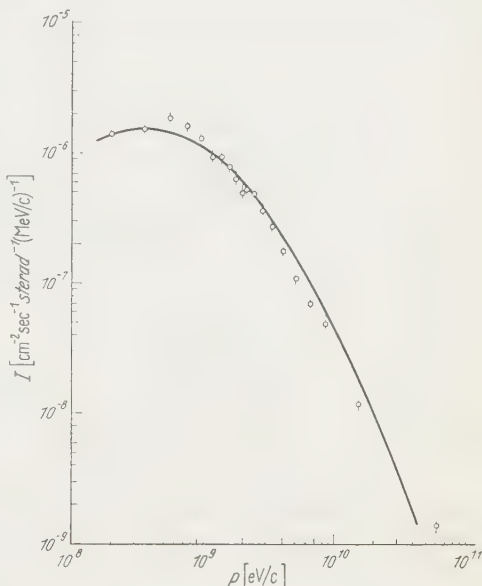


Fig. 2. Impulsspektrum der positiven Teilchen

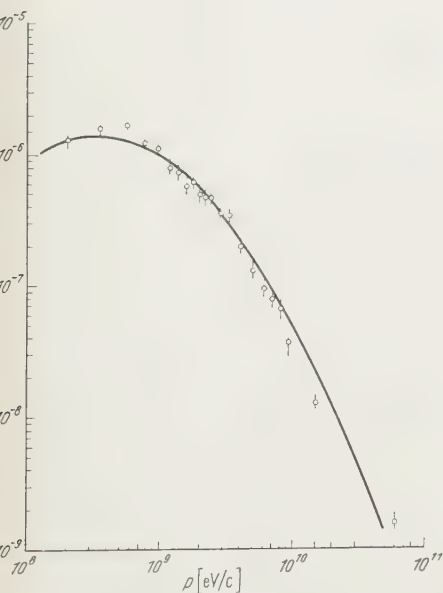
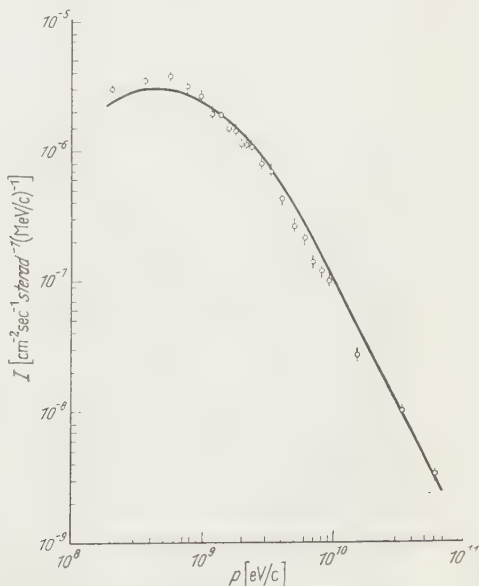


Fig. 3. Impulsspektrum der negativen Teilchen

Fig. 4. Gesamtspektrum der  $\mu$ -Mesonen

Werte im Impulsbereich größer  $3 \cdot 10^9$  eV/c im Vergleich zum Rossi-Spektrum etwas zu gering sind. Das Impulsspektrum läßt sich in dem Bereich von 3 BeV/c bis 10 BeV/c durch ein Potenzgesetz der Form

$$I = p^{-n}$$

darstellen. Beim Rossi-Spektrum beträgt der Wert des Exponenten  $n = 1,85$ , während bei unseren Messungen der Wert mit  $n = 1,83$  angegeben werden kann.

Das Impulsspektrum ist, seitdem ROSSI 1948 ein Spektrum aus bisher gemachten Messungen zusammenstellte, noch einige Male gemessen worden. Besonders genaue Messungen wurden dabei von OWEN

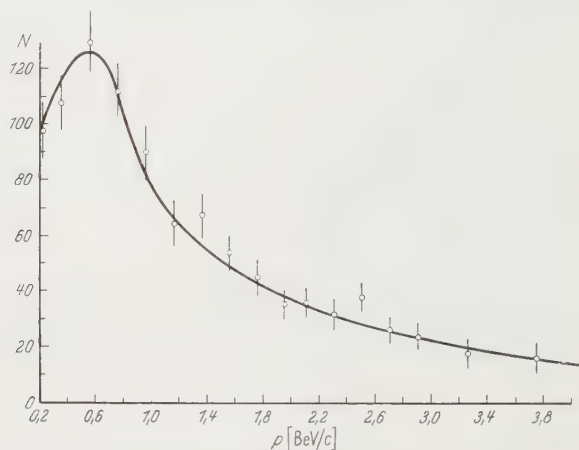


Fig. 5. Positives Impulsspektrum auf linearem Netz

und WILSON<sup>7</sup> und von CARO, PARRY und RATHGEBER<sup>3,8</sup> angestellt. Beide Gruppen registrierten mit solchen magnetischen Spektrographen, bei denen die Teilchen durch Zählrohlagen angezeigt werden, und die Ablenkung durch riesige Elektromagnete erfolgt. Dabei zeigt das Spektrum von CARO et al. ähnliche Abweichungen vom Rossi-Spektrum wie das von uns gemessene.

Eine weitere Messung des Impulsspektrums auf Meereshöhe wurde 1955 von SHUJI FUKUI mit Hilfe der Nebelkammermethode angestellt<sup>9</sup>. Dabei ergaben sich im Impulsbereich von 0,2 BeV/c bis 1 BeV/c wesentlich geringere Intensitätswerte als beim Rossi-Spektrum. Es ist zwar in diesem Bereich eine Intensitätsverminderung deshalb zu erwarten, weil die Messungen am 24. nördlichen Breitengrad angestellt wurden, und damit die Abschneideenergie für die Primärkomponente der Ultrastrahlung höher liegt als für das bei 50° nördlicher Breite angegebene Rossi-

<sup>7</sup> OWEN, B. G., u. I. G. WILSON: Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 409 (1955).

<sup>8</sup> MORONEY, I. R., u. H. K. PARRY: Aust. J. Sci. Res. **7**, 423 (1954).

<sup>9</sup> SHUJI FUKUI: J. Phys. Soc. Jap. **10**, 735 (1955).

Spektrum. Allerdings sind diese Abweichungen noch größer als man auf Grund des Abschneideeffektes der Primärkomponente erwarten würde.

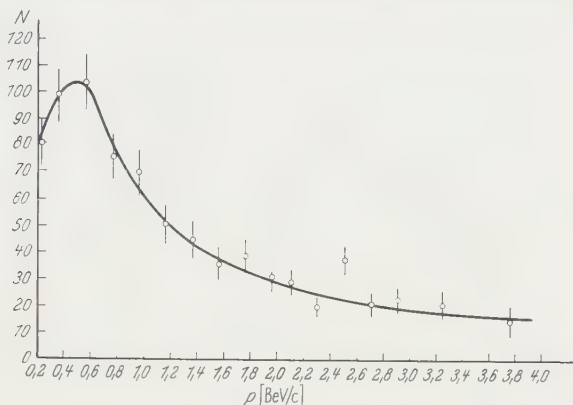


Fig. 6. Negatives Impulsspektrum auf linearem Netz

FUKUI rechnete das Mesonenspektrum bei diesem Breitengrad und für Meereshöhe aus dem Erzeugungsspektrum aus; er erhielt hierbei aber eine geringere Abweichung vom Rossi-Spektrum als die gemessene aufwies.

Eine weitere Messung des Impulsspektrums auf Meereshöhe wurde in neuerer Zeit von GLASER, HAMERMESH und SAFONOW<sup>10</sup> gemacht. Bei diesen Versuchen wurde eine Apparatur bestehend aus zwei Nebelkammern und einem dazwischen befindlichen Magnetfeld benutzt. Die Messungen, die bis zu Impulswerten von 100 BeV/c durchgeführt wurden, zeigten im Intensitätsverlauf in der Gegend 3 BeV/c eine Anomalie. Solch eine Abweichung, die beispielsweise bei den Messungen von OWEN et al., CARO et al. und FUKUI nicht auftrat, könnte man beispielsweise auch bei unseren Messungen (Fig. 5 und 6) ablesen. In den Fig. 5, 6 und 7 sind die bereits in den Fig. 2, 3 und 4 doppellogarithmisch aufgetragenen Impulsspektren in dem Impulsbereich von 0,2 bis 3,8 BeV/c auf linearem Netz aufgezeichnet.

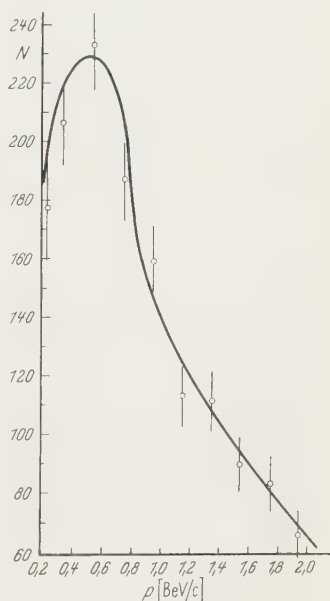


Fig. 7. Gesamtspektrum auf linearem Netz

<sup>10</sup> GLASER, D. A., B. HAMERMESH u. G. SAFANOV: Phys. Rev. **80**, 625 (1950).

### Der positive Exzeß und Diskussion der Ergebnisse

Der positive Exzeß, das ist die Tatsache, daß der positive Anteil der  $\mu$ -Mesonen gegenüber dem negativen überwiegt, läßt sich mit magnetischen Spektrographen bei der Registrierung des Impulsspektrums gleichzeitig mitmessen, da das Magnetfeld die verschiedenen geladenen Teilchen durch Ablenkung in entgegengesetzte Richtungen trennt. Dieser Exzeß, der einfach als Verhältnis der Anzahl der positiven  $\mu$ -Mesonen zu der Anzahl der negativen angegeben werden kann, hat einen Wert der Größenordnung 1,2 und erfordert daher zur genauen Registrierung ein umfangreiches statistisches Material, besonders wenn die Werte in Abhängigkeit vom Impuls angegeben werden sollen.

Der positive Überschuß ist letzten Endes darauf zurückzuführen, daß die primär in die Atmosphäre einfallenden Teilchen positive Ladungen tragen. Beim Stoß der Primärkomponente der Ultrastrahlung, die zum überwiegenden Teile aus Protonen besteht, mit den Luftmolekülen der Atmosphäre entstehen  $\pi$ -Mesonen, von denen die elektrisch geladenen in etwa  $10^{-8}$  sec in positive und negative  $\mu$ -Mesonen zerfallen. Außerdem entstehen bei den Stößen der Primärkomponente mit den Kernen der Luftmoleküle sekundäre Nukleonen hoher Energie. Dabei nimmt man an, daß gleich viele Protonen und Neutronen entstehen. Es besteht allerdings die Vermutung, daß dieses sekundäre Nukleonenspektrum eine relativ größere Anzahl von niederenergetischen Teilchen enthält als das Primärspektrum. Es haben beispielsweise MYLROI und WILSON<sup>11</sup> gezeigt, daß das differentielle Impulsspektrum der Protonen auf Meereshöhe von der Gesetzmäßigkeit

$$I \sim p^{-2,8}$$

ist, also die Intensitäten zu großen Energien relativ stark abnehmen. Auch in großen Höhen auf Photoplatten erhaltene Sterne lassen darauf schließen, daß der niederenergetische Anteil der Sekundär-Nukleonen gegenüber den hochenergetischen überwiegt. Diese sekundäre Nukleonenkomponente bildet nun ihrerseits über die  $\pi$ -Mesonen geladene  $\mu$ -Mesonen, die den von der Primärkomponente herrührenden positiven Exzeß verwässern. Da andererseits die Intensitäten des sekundären  $\mu$ -Mesonenspektrums im niederenergetischen Bereich stärker vertreten sind, ist in diesem Bereich die Verwässerung stärker als bei höheren Energien. Diese Überlegungen<sup>6</sup> würden also beim Auftragen des positiven Exzesses einen Anstieg von niederen zu höheren Energien erwarten lassen.

Die genauesten Messungen des positiven Überschusses, also die Messungen mit den geringsten statistischen Fehlern in Abhängigkeit

<sup>11</sup> MYLROI, M. G., u. I. G. WILSON: Proc. Phys. Soc., Lond. A **64**, 404 (1951).

vom Impuls der  $\mu$ -Mesonen wurden bisher von OWEN und WILSON<sup>6</sup> angegeben. Bei diesen Messungen zeichnet sich gut ein Anstieg des Exzesses von 1 BeV/c bis 5 BeV/c ab. Andere Messungen, wie die von M. CONVERSI<sup>12</sup>, P. BASSI et al.<sup>13</sup>, N. NERESSEN<sup>14</sup>, R.B. BRODE<sup>15</sup> und von CARO et al.<sup>3</sup> widersprechen zwar größtenteils den Messungen von OWEN und WILSON nicht, können aber andererseits wegen des großen statistischen Meßfehlers den Impulsgang des positiven Exzesses wenig erhärten.

Da bei unseren Messungen das auswertbare statistische Material im Vergleich zu den Messungen von OWEN und WILSON relativ gering war, ist bei unseren Werten der statistische Fehler doch noch recht beträchtlich. In Fig. 8 sind unsere

Meßwerte in drei Meßpunkten zusammengefaßt und zusammen mit der Kurve von OWEN und WILSON aufgetragen. Der Wert des Exzesses bei dem Impuls von 1,3 BeV/c beträgt bei unseren Messungen 1,38 und stimmt gut überein mit dem von GLASER et al.<sup>10</sup> bei 1,5 BeV/c angegebenen Wert von 1,36. Als nächster Wert

ist bei GLASER bei einem Impuls von 2,5 BeV/c ein Exzeß von 1,24 und als dritter Wert ein Exzeß von 1,15 bei dem Impulswert von 3,5 BeV/c angegeben. Die Messungen von GLASER zeigen also eine deutliche Abnahme des Exzesses von 1,5 BeV/c bis 3,5 BeV/c an, was mit unseren Meßwerten übereinstimmt. Sicherlich ist die Zahl der Messungen noch wesentlich zu vergrößern, um genauere Werte des Exzesses zu erhalten. Es ist deshalb unser Ziel, mit dem Impulsspektrographen über längere Zeiträume zu registrieren.

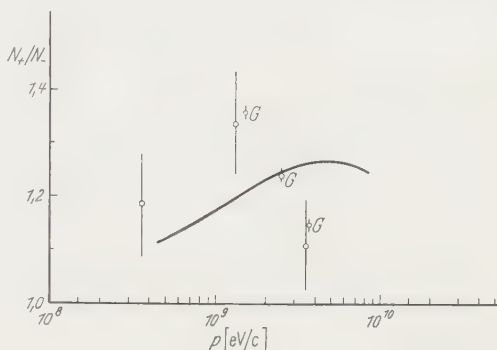


Fig. 8. Positiver Exzeß mit Owen-Kurve

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Reine und Angewandte Kernphysik in Kiel durchgeführt. Herrn Professor Dr. E. BAGGE bin ich für Anregungen zu dieser Arbeit und für Diskussionen dankbar. Ferner gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel. Weiterhin sei Herrn H. PENKUHN gedankt für die Mithilfe bei der Auswertung der Messungen.

<sup>12</sup> CONVERSI, M.: Phys. Rev. **76**, 311 (1949).

<sup>13</sup> BASSI, P., E. CLEMENTEL, J. FILOSOFO u. G. PUPPI: Nuovo Cim. **6**, 484 (1949).

<sup>14</sup> NERESSEN, N.: Phys. Rev. **73**, 565 (1948).

<sup>15</sup> BRODE, R.B.: Nuovo Cim. **6**, Suppl., 465 (1949).



Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

## Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell

### II. Zum Problem der Translationsinvarianz

Von

MARTIN KRETZSCHMAR\*

(Eingegangen am 7. Januar 1960)

In a previous paper a grouptheoretical scheme for the classification of wavefunctions has been developed from a consideration of the group of all transformations, which leave the nuclear hamiltonian invariant thereby taking into account also accidental degeneracies. This scheme is applied here to a translation-invariant hamiltonian with harmonic oscillator forces. The existence of a shell structure for the ground states is proved and the quantum numbers and symmetry properties of the wavefunctions of the ground states and of some excited states are derived. If translation-invariance is neglected, spurious states appear. It is shown how their quantum numbers and symmetry properties can be determined. Some remarks on a translation-invariant formulation of the Elliot-model conclude the paper.

#### A. Einleitung

Bei der Behandlung des Kernschalenmodells verzichtet man aus Gründen mathematischer Einfachheit im allgemeinen auf die Forderung nach Translationsinvarianz. Diese Vernachlässigung hat gewisse Schwierigkeiten bei der physikalischen Interpretation des Modells zur Folge, nämlich das Auftreten von unphysikalischen Energieniveaus („spurious states“)<sup>1</sup>. Am übersichtlichsten wird diese Erscheinung bei der Verwendung eines Oszillatorpotentials: Die Koordinaten des Schwerpunkts können hier von denen der inneren Bewegung vollständig separiert werden, der Schwerpunkt des Kerns ist durch ein Oszillatorpotential an den Koordinatenursprung gebunden, und jede Anregung von Schwingungen des Schwerpunkts in diesem Potential führt zu unphysikalischen Zuständen. Für andere Potentiale ist eine so klare Trennung in Schwerpunktsbewegung und innere Bewegung der Nukleonen nicht

\* Zur Zeit am Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley (Calif). — An diesem Institut wurde die Arbeit zum Abschluß gebracht und das Manuskript fertiggestellt.

<sup>1</sup> ELLIOT, J. P., and T. H. R. SKYRME: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **232**, 561 (1955).

möglich, und es ist schwer zu übersehen, welchen Einfluß die Vernachlässigung der Translationsinvarianz hat\*.

Es ist daher von gewissem Interesse, Methoden zu einer direkten Behandlung translationsinvarianter Schrödinger-Gleichungen zu entwickeln<sup>4-6</sup> und so den Umweg über die nichttranslationsinvariante Gleichung überflüssig zu machen.

Da bei Berücksichtigung des Pauli-Prinzips eine explizite Konstruktion der Wellenfunktionen angeregter Zustände selbst im einfachsten Fall, dem translationsinvarianten Oszillatorpotential, auf Schwierigkeiten stößt, haben wir versucht, wenigstens Aussagen über die zu den einzelnen Niveaus gehörigen Drehimpulsquantenzahlen, Symmetrieeigenschaften usw. zu gewinnen, wozu eine gruppentheoretische Klassifizierung der Eigenfunktionen benutzt worden ist. Das übliche Klassifizierungsverfahren<sup>7-9</sup> ist hierzu freilich nicht geeignet, denn es baut wesentlich auf die Tatsache auf, daß die Eigenfunktionen eines nicht translationsinvarianten Schalenmodells antisymmetrisierte Produkte von  $A$  (Gesamtzahl der Nukleonen) Einteilchenwellenfunktionen (einschließlich der Spin- und Isospinanteile) sind. Eine nachträgliche Berücksichtigung der durch die Translationsinvarianz bedingten Korrelation der Nukleonenbewegung ist hierbei nicht möglich, überdies muß man sich im allgemeinen auf die Betrachtung einer einzigen nicht abgeschlossenen Schale beschränken.

Wir machen daher von einem anderen, in einer vorangegangenen Arbeit<sup>10</sup> (im folgenden als I bezeichnet) entwickelten Klassifizierungsverfahren Gebrauch, welches unter Berücksichtigung der zufälligen Entartung von der Betrachtung der maximalen Symmetriegruppe des Hamilton-Operators ausgeht, im Fall des translationsinvarianten Oszillatorpotentials mit LS-Kopplung also von dem direkten Produkt der unitären Gruppe in  $3(A-1)$  Dimensionen mit der Symmetriegruppe im Spin- und Isospinraum. Die zugrunde liegende allgemeine Idee ist, daß zu jedem Energieniveau eine bestimmte Darstellung der maximalen

\* Dieses Problem wurde in zahlreichen Arbeiten diskutiert. Vgl. insbesondere 2 und 3 und die dort angegebene Literatur.

<sup>2</sup> GARTENHAUS, S., and C. SCHWARTZ: Phys. Rev. **108**, 482 (1957).

<sup>3</sup> LIPKIN, H. J.: Phys. Rev. **109**, 2071 (1958); **110**, 1395 (1958).

<sup>4</sup> BLOCH, I., and Y. C. HSIEH: Phys. Rev. **96**, 382 (1954). — HSIEH, Y. C., and I. BLOCH: Phys. Rev. **101**, 205 (1956).

<sup>5</sup> LUEDERS, G.: Unveröffentlichter Blaudruck des Max-Planck-Instituts für Physik, München.

<sup>6</sup> MOEBIUS, P.: Unveröffentlichter Blaudruck des Inst. für Theor. Physik der Universität Göttingen.

<sup>7</sup> RACAH, G.: Phys. Rev. **76**, 1352 (1949).

<sup>8</sup> RACAH, G.: Group Theory and Spectroscopy (unveröffentliche Vorlesungsarbeit, Inst. f. Advanced Study, Princeton).

<sup>9</sup> ELLIOT, J. P.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **245**, 128 (1958).

<sup>10</sup> KRETZSCHMAR, M.: Z. Physik **157**, 433 (1959).

Symmetriegruppe gehört, und daß man durch Zerlegung dieser Darstellung nach irreduziblen Darstellungen geeigneter Untergruppen die zu dem betrachteten Energieniveau gehörigen Quantenzahlen wie Drehimpuls, Symmetrieeigenschaften usw. bestimmen kann.

Obgleich die in I entwickelte Klassifizierungsmethode in ihrer konkreten Form nur auf das Oszillatorpotential anwendbar ist, scheint es nicht ausgeschlossen, daß sich die zugrundeliegende Idee auch für die Behandlung anderer Potentiale ausnutzen läßt. Im Hinblick auf diese Möglichkeit werden wir im folgenden versuchen, den in I entwickelten Formalismus etwas anschaulicher und durchsichtiger zu machen, indem wir ihn auf einige konkrete Probleme anwenden, ohne Rücksicht darauf, daß sich diese wegen der speziellen Eigenschaften des Oszillatorpotentials zum Teil mit den herkömmlichen Methoden einfacher lösen lassen. Wir werden auf diese Weise eine gewisse Einsicht in die Komplikationen gewinnen, die sich aus der Forderung nach Translationsinvarianz ergeben.

Für Bezeichnungen und Definitionen, die im folgenden nicht näher erläutert sind, sei auf I verwiesen. (In) bedeutet einen Verweis auf Gl. (n) in I.

### B. Einführung des Pauli-Prinzips bei translationsinvariantem Hamilton-Operator

Wir werden im folgenden ein durch die translationsinvariante Schrödinger-Gleichung

$$H^{(i)} \Psi = E \Psi, \quad (1a)$$

$$H^{(i)} = \sum_{k=1}^A \left\{ \frac{1}{2m} \left( \vec{p}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{p}_l \right)^2 + \frac{\kappa}{2} \left( \vec{x}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{x}_l \right)^2 \right\} \quad (1b)$$

beschriebenes System von  $A$  Nukleonen der Masse  $m$  betrachten.  $\vec{x}_k$  bzw.  $\vec{p}_k$  ist der Koordinaten- bzw. Impulsoperator des  $k$ -ten Nukleons. Die Nukleonen sollen Spin und Isospin besitzen und außerdem dem Pauli-Prinzip genügen. Da die Spin- und Isospinoperatoren in (1b) nicht explizit auftreten, ist  $H^{(i)}$  invariant gegenüber beliebigen unitären Transformationen im Spin- und Isospinraum. Es gibt insgesamt  $4^A$  linear unabhängige Spin- und Isospinfunktionen. Unter Berücksichtigung des Ergebnisses von I, Abschnitt C finden wir daher als maximale Symmetriegruppe  $\mathfrak{G}$  des Hamilton-Operators (1b) das direkte Produkt der unitären Gruppen in  $3(A-1)$  und in  $4^A$  Dimensionen, nämlich

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{U}_{3(A-1)} \times \mathfrak{U}_{4^A}. \quad (2)$$

Wie wir in I, Abschnitt C sahen, entsprechen die Energieeigenwerte von (1) ( $E = r \cdot \hbar \omega + \text{Nullpunktsenergie}$ ,  $r = 0, 1, 2, \dots$ ) und die irreduziblen Darstellungen  $\mathfrak{U}_{3(A-1), \{r\}} \times \mathfrak{U}_{4^A, \{1\}}$  einander eineindeutig. In I, Abschnitt D wurde dann gezeigt, wie die Darstellungen  $\mathfrak{U}_{3(A-1), \{r\}}$  bei der Beschränkung von  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$  auf die Untergruppe  $\mathfrak{D}_3^{(+)} \times \mathfrak{S}_A$  ( $\mathfrak{D}_3^{(+)}$  3-dimensionale Drehgruppe,  $\mathfrak{S}_A$  Gruppe der Permutationen der  $A$  Nukleonen)

in irreduzible Darstellungen der kleineren Gruppe zerfallen. Ein typischer Summand in dieser Zerlegung war  $\mathfrak{D}_{3,L}^{(+)} \times \mathfrak{S}_{A,\{\alpha\}}$  wo  $\{\alpha\}$  ein Young-Diagramm mit  $A$  Kästchen charakterisiert\*. Andererseits ist  $\mathfrak{U}_4 \times \mathfrak{S}_A$  eine Untergruppe von  $\mathfrak{U}_{4A}$ :

$$\mathfrak{U}_{4A} \supset \mathfrak{U}_{4A} \supset \mathfrak{U}_4 \times \mathfrak{U}_A \supset \mathfrak{U}_4 \times \mathfrak{S}_A. \quad (3)$$

Wenn man die Gruppe  $\mathfrak{U}_{4A}$  auf die Untergruppe  $\mathfrak{U}_4 \times \mathfrak{S}_A$  beschränkt, zerfällt die Darstellung von  $\mathfrak{U}_{4A}$  durch sich selbst in folgender Weise in irreduzible Darstellungen von  $\mathfrak{U}_4 \times \mathfrak{S}_A$  (vgl. H. BÖRNER<sup>11</sup>, Kap. V, § 3 ff.):

$$\mathfrak{U}_{4A,\{1\}} = \sum_{\{\tilde{\alpha}\}} \mathfrak{S}_{A,\{\tilde{\alpha}\}} \times \mathfrak{U}_{4,\{\tilde{\alpha}\}}. \quad (4)$$

$\{\tilde{\alpha}\}$  durchläuft bei der Summation alle Young-Diagramme mit  $A$  Kästchen und höchstens vier Zeilen.

Wir sehen damit, daß die zu einem bestimmten Energieniveau gehörige Darstellung der maximalen Symmetriegruppe des Kerns sich in eine direkte Summe von Gliedern des Typs

$$\mathfrak{D}_{3,L}^{(+)} \times \mathfrak{S}_{A,\{\alpha\}} \times \mathfrak{S}_{A,\{\tilde{\alpha}\}} \times \mathfrak{U}_{4,\{\tilde{\alpha}\}} \quad (5)$$

zerlegen läßt. Das Produkt  $\mathfrak{S}_{A,\{\alpha\}} \times \mathfrak{S}_{A,\{\tilde{\alpha}\}}$  läßt sich weiter ausreduzieren [vgl. I, Gl. (A 4)]:

$$\mathfrak{S}_{A,\{\alpha\}} \times \mathfrak{S}_{A,\{\tilde{\alpha}\}} = \sum_{\{\beta\}} g_{\alpha\tilde{\alpha}\beta} \mathfrak{S}_{A,\{\beta\}}. \quad (6)$$

Das Pauli-Prinzip, die Forderung nach total antisymmetrischen Wellenfunktionen, verlangt nun, daß auf der rechten Seite von (6) nur der Summand  $\mathfrak{S}_{A,\{1^A\}}$  berücksichtigt wird, alle anderen Glieder sind als unphysikalisch zu verwerfen.  $\mathfrak{S}_{A,\{1^A\}}$  kann auf der rechten Seite von (6) aber dann und nur dann auftreten, wenn das Young-Diagramm  $\{\tilde{\alpha}\}$  zu  $\{\alpha\}$  adjungiert ist. Der Gewichtungsfaktor  $g_{\alpha\tilde{\alpha},1^A}$  ist in diesem Falle = 1. Da  $\{\tilde{\alpha}\}$  aus höchstens vier Zeilen besteht, kann  $\{\alpha\}$  nicht mehr als vier Spalten haben. Weil nach (4)  $\{\tilde{\alpha}\}$  keinerlei sonstigen Einschränkungen unterliegt, führt also jeder in der Zerlegung von  $\mathfrak{U}_{3(A-1),\{r\}}$  auftretende Term  $\mathfrak{D}_{3,L}^{(+)} \times \mathfrak{S}_{A,\{\alpha\}}$  zu einem Wignerschen Supermultiplett von total antisymmetrischen Wellenfunktionen, falls nur  $\{\alpha\}$  von der Form

$$\{\alpha\} = \{4^{a_4}, 3^{a_3}, 2^{a_2}, 1^{a_1}\} \quad \text{mit} \quad 4a_4 + 3a_3 + 2a_2 + a_1 = A \quad (7)$$

ist. Welche Werte von Gesamtspin und Gesamti spin in einem Supermultiplett bei gegebenem  $\{\alpha\}$  auftreten können, ist an anderer Stelle gezeigt worden<sup>12</sup>.

\* Ein zur Charakterisierung einer Darstellung von  $\mathfrak{S}_A$  dienendes Young-Diagramm  $\{\alpha\}$  werden wir in Zukunft auch kurz als Symmetriediagramm bezeichnen.

<sup>11</sup> BÖRNER, H.: Darstellungen von Gruppen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

<sup>12</sup> KRETZSCHMAR, M.: Z. Physik **157**, 558 (1959).

### C. Das Schalenmodell bei translationsinvariantem Hamilton-Operator

Wir wollen nun die energetisch niedrigsten und bei Berücksichtigung des Pauli-Prinzips zulässigen Zustände aufsuchen und sehen, welche Gesetzmäßigkeiten sich für ihre Abhängigkeit von der Gesamtnukleonenzahl  $A$  ergeben. Was wir erwarten, ist das wohlbekannte Schalenmodell mit LS-Kopplung\*. Auf Grund unserer bisherigen Ergebnisse können wir die Frage nach den Grundzuständen so formulieren: Man bestimme das kleinstmögliche  $r$  derart, daß wenigstens eine der Darstellungen  $\Pi_{A-1, \{q\}}$ , wo  $\{q\}$  alle Young-Diagramme mit  $r$  Kästchen in höchstens drei Zeilen durchläuft, eine Darstellung  $\mathfrak{S}_{A, \{\alpha\}}$  enthält, wo  $\{\alpha\}$  ein Young-Diagramm mit höchstens vier Spalten ist. Zu dem so bestimmten  $r$  suche man alle totalantisymmetrischen Wellenfunktionen auf.

a) Bestimmung des kleinstmöglichen  $r$  in Abhängigkeit von  $A$ . Nach I, Abschnitt D haben wir zu jedem in Betracht kommenden  $r$  für alle möglichen  $\{q\}$  den inneren Plethysmus  $\{A-1, 1\} \odot \{q\}$  zu berechnen. Nach LITTLEWOODs Theorem (Anhang zu I, Abschnitt 4) haben wir hierzu den Operator  $D$  [vgl. I, Gl. (A 17)] auf  $\{q\}$  anzuwenden. Es ist zweckmäßig,  $D$  in eine Summe von Teiloperatoren zu zerlegen

$$D = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \quad (8)$$

derart, daß  $A_l$ , angewandt auf ein Diagramm mit  $r$  Kästchen, eine Summe von Diagrammen mit  $r-l$  ( $l \leq r$ ) Kästchen ergibt. Für  $l > r$  erhält man 0. Die ersten Glieder in dieser Zerlegung sind

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= 1 \\ A_1 &= \{1\} D(\{2\}) \\ A_2 &= D(\{2\}) + \{1\} D(\{3\}) + \{2\} D(\{2\} \otimes \{2\}) + \{1^2\} D(\{2\} \otimes \{1^2\}) \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

\* Der einfachste Weg zur Bestimmung der Grundzustände führt wegen der speziellen Eigenschaften des Oszillators bekanntlich über die Betrachtung des (1) entsprechenden, aber nicht translationsinvarianten Hamilton-Operators

$$H = \sum_{i=1}^A \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \frac{\kappa}{2} \vec{x}_i^2 \right\}. \quad (*)$$

Man hat sich nur zu überlegen, daß sich die Eigenfunktionen von (\*) von denen von (1) nur durch einen Faktor unterscheiden, welcher eine Schwerpunktschwingung beschreibt und symmetrisch in allen  $A$  Teilchen ist. Im Falle eines Grundzustandes muß es sich um die Nullpunktsschwingung handeln, welche mit keinerlei Bahndrehimpuls verknüpft ist. In der vorliegenden Untersuchung vermeiden wir diesen Weg, da wir Einsicht gewinnen wollen in die Schwierigkeiten, die sich bei einer direkten Behandlung des translationsinvarianten Hamilton-Operators ergeben.



Nach I, Gl. (A 19) folgt weiter

$$A_2 = D(\{2\}) + \{1\} D(\{3\}) + \{2\} D(\{4\}) + \{2\} D(\{2, 2\}) + \{1^2\} D(\{3, 1\}). \quad (10)$$

LITTLEWOODS Theorem verlangt nun, daß wir die Koeffizienten  $V_{\varrho\sigma}$  in

$$\mathbf{D}\{\varrho\} = \sum_l \mathbf{A}_l \{\varrho\} = \sum_{\{\sigma\}} V_{\varrho\sigma} \{\sigma\} \quad (11)$$

berechnen, worin die  $\{\sigma\}$  Young-Diagramme mit  $s$  ( $0 \leq s \leq r$ ) Kästchen sind. Das gewünschte Resultat erhalten wir dann in der Form

$$\{A-1, 1\} \odot \{\varrho\} = \sum_{\sigma} V_{\varrho\sigma} \{A-s, \sigma\}. \quad (12)$$

Die Symbole  $\{A-s, \sigma\}$  sind aber im allgemeinen noch keine Young-Diagramme, sondern verallgemeinerte Symbole im Sinne von I, S. 455, Fußnote  $\star$ , die erst noch durch „Rechtsverschieben“ von  $A-s$  in Symbole für Young-Diagramme [welche (I, A 1) und (I, A 2) genügen] verwandelt werden müssen.

Wir beginnen nun mit der Besprechung der einfachsten Fälle. Wenn  $r=0$ , dann ist  $\mathbf{A}_0\{0\} = \{0\}$  und alle anderen Glieder in  $\mathbf{D}\{0\}$  verschwinden. Nach (12) erhalten wir also

$$\{A-1, 1\} \odot \{0\} = \{A\}. \quad (13)$$

Dies bedeutet, daß für  $A=2, 3, 4$   $r=0$  den Grundzustand liefert und daß wir die Funktion  $\Phi_0$  [vgl. (I 20)] als räumlichen Anteil der Wellenfunktion des Grundzustandes verwenden können.

Für  $A > 4$  erhält man mit  $r=0$  nur Young-Diagramme mit mehr als vier Spalten. Also haben wir das nächstgrößere  $r$  zu untersuchen. Das einzige Diagramm für  $r=1$  ist  $\{\varrho\} = \{1\}$ . Es liefert

$$\mathbf{D}\{1\} = (\mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1) \{1\} = \{1\} \quad (14)$$

und damit

$$\{A-1, 1\} \odot \{1\} = \{A-1, 1\}. \quad (15)$$

Durch das Pauli-Prinzip zugelassene Zustände existieren bei  $r=1$  also für  $2 \leq A \leq 5$ . Für  $A \leq 4$  handelt es sich um angeregte Zustände, da der Grundzustand bei  $r=0$  liegt. Für  $A=5$  jedoch erhält man den Grundzustand. Wir können daher als räumliche Eigenfunktionen des Grundzustandes des 5-Nukleonensystems

$$\Psi_{\alpha i} = a_{\alpha i}^+ \Phi_0 \quad (\alpha = 1, 2, 3; \quad i = 1, 2, \dots, A-1) \quad (16)$$

angeben.

Für das 6-Nukleonensystem hat man  $r=2$  und die Diagramme  $\{\varrho\}=\{2\}$  und  $\{\varrho\}=\{1^2\}$  in Betracht zu ziehen. Es ist

$$D\{2\} = (A_0 + A_1 + A_2)\{2\} = \{2\} + \{1\} + \{0\}, \quad (17)$$

$$D\{1^2\} = (A_0 + A_1 + A_2)\{1^2\} = \{1^2\} \quad (18)$$

und daher

$$\{A-1, 1\} \odot \{2\} = \{A-2, 2\} + \{A-1, 1\} + \{A\}, \quad (19)$$

$$\{A-1, 1\} \odot \{1^2\} = \{A-2, 1, 1\}. \quad (20)$$

Mit dem Pauli-Prinzip verträgliche Funktionen existieren für  $A \leq 6$ . Insbesondere tragen die Diagramme  $\{A-2, 2\}$  und  $\{A-2, 1, 1\}$  zum Grundzustand des 6-Nukleonensystems bei. Dieser ist entartet, die Permutationssymmetrie des räumlichen Anteils seiner Wellenfunktion ist nicht mehr eindeutig bestimmt. Da die Grundzustände für  $A \leq 5$  bei kleineren  $r$  liegen, liefert  $r=2$  für diese  $A$  angeregte Zustände.

Analog erhält man für  $r=3$

$$\left. \begin{aligned} \{A-1, 1\} \odot \{3\} = \{A-3, 3\} + \{A-2, 2\} + \{A-2, 1, 1\} + \\ + \{A-1, 1\} + \{A-1, 1\} + \{A\}, \end{aligned} \right\} \quad (21a)$$

$$\left. \begin{aligned} \{A-1, 1\} \odot \{2, 1\} = \{A-3, 2, 1\} + \{A-2, 2\} + \\ + \{A-2, 1, 1\} + \{A-1, 1\}, \end{aligned} \right\} \quad (21b)$$

$$\{A-1, 1\} \odot \{1^3\} = \{A-3, 1, 1, 1\}. \quad (21c)$$

Jeweils der erste auf der rechten Seite von (21a), (21b), (21c) stehende Summand gibt einen Beitrag zum Grundzustand für  $A=7$ . Die Entartung ist jetzt noch größer geworden.

In der gleichen Weise kann man fortfahren. Den Grundzustand des  $A$ -Nukleonensystems ( $A \geq 5$ ), welcher mit wachsendem  $A$  zunächst immer mehr entartet, erhält man bei  $r=A-4$ . Man betrachtet die zu diesem  $r$  gehörigen Diagramme  $\{\varrho\}$  (mit höchstens drei Zeilen) und findet, daß zum Grundzustand des  $A$ -Nukleonensystems gerade die Symmetriediagramme  $\{A-r, \varrho\}$  beitragen, welche aus dem Glied  $A_0\{\varrho\}=\{\varrho\}$  auf der rechten Seite von (11) hervorgehen, allerdings nur, wenn  $\{\varrho\}$  nicht mehr als vier Spalten hat. Daraus folgt, daß bei  $r=12$ , d.h.  $A=16$  das bisherige Konstruktionsverfahren nicht mehr weiter führt. Für  $A=15$  und  $r=11$  trägt als einziges Diagramm  $\{\varrho\}=\{4, 4, 3\}$  zum Grundzustand bei und liefert als Symmetriediagramm  $\{\alpha\}=\{4, 4, 4, 3\}$ . Ebenso trägt bei  $A=16$ ,  $r=12$  nur das Diagramm  $\{\varrho\}=\{4^3\}$  zum Grundzustand bei und führt zu der Symmetrie  $\{\alpha\}=\{4^4\}$ .

Da wir bisher, d.h. mit  $r \leq 12$ , keinen mit dem Pauli-Prinzip verträglichen Zustand für  $A \geq 17$  konstruieren konnten, müssen wir nun

auch Diagramme  $\{\varrho\}$  mit 13 und mehr Kästchen, und d.h. wegen der Beschränkung auf drei Zeilen, mit fünf und mehr Spalten, betrachten. Untersuchen wir etwa  $\{\varrho\} = \{5, 4, 4\}$ . Gl. (11) lautet nun

$$\mathbf{D}\{5, 4, 4\} = (\mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_1 + \cdots + \mathcal{A}_{13})\{5, 4, 4\}, \quad (22)$$

wobei

$$\mathcal{A}_0\{5, 4, 4\} = \{5, 4, 4\}, \quad (23a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1\{5, 4, 4\} = & \{1\}\{4, 4, 3\} + \{1\}\{5, 4, 2\} \\ = & \{5, 4, 3\} + \{4, 4, 4\} + \{4, 4, 3, 1\} + \{6, 4, 2\} + \\ & + \{5, 5, 2\} + \{5, 4, 3\} + \{5, 4, 2, 1\}, \end{aligned} \quad (23b)$$

$$\left. \begin{aligned} (\mathcal{A}_2 + \cdots + \mathcal{A}_{13})\{5, 4, 4\} = & \text{Summe von Diagrammen} \\ & \text{mit 11 Kästchen und weniger.} \end{aligned} \right\} \quad (23c)$$

Betrachten wir nun den Fall  $A=17$  und gehen wir zu Gl. (12) über. Dann erhalten wir aus (23a) \*

$$\{4, 5, 4, 4\} = 0 \quad (24a)$$

aus (23b)

$$\begin{aligned} \{5, 5, 4, 3\} + \{5, 4, 4, 4\} + \{5, 4, 4, 3, 1\} + \\ + \{5, 6, 4, 2\} + \{5, 5, 5, 2\} + \{5, 5, 4, 3\} + \{5, 5, 4, 2, 1\} \end{aligned} \quad (24b)$$

aus (23c) eine Summe der Gestalt

$$\{6, \dots\} + \cdots + \{7, \dots\} + \cdots + \{8, \dots\} + \cdots + \{17\}. \quad (24c)$$

Wir erhalten also kein einziges Symmetriediagramm mit nicht mehr als vier Spalten. Gleiches gilt für alle anderen Diagramme  $\{\varrho\}$  mit 13 Kästchen. Wir sind daher gezwungen, zu  $r=14$  zu gehen. Hier aber sehen wir, daß  $\{\varrho\} = \{6, 4, 4\}$  für  $A=17$  zu einem mit dem Pauli-Prinzip verträglichen Zustand führt, denn in (11) kommt jetzt vor

$$\mathcal{A}_1\{6, 4, 4\} = \{1\}\{4, 4, 4\} + \cdots = \{4, 4, 4, 1\} + \cdots \quad (25)$$

und das ganz rechts explizit hingeschriebene Glied geht beim Übergang zu (12) in das Symmetriediagramm  $\{\alpha\} = \{4, 4, 4, 1\}$  über. Man überlegt sich leicht, daß es keine sonstigen Möglichkeiten gibt, zu  $A=17$  und  $r=14$  einen zulässigen Zustand zu konstruieren.

\* Dies folgt aus I, S. 455, Fußnote \*. Im allgemeinen erhält man ein nicht verschwindendes Resultat. Etwa bei  $\{\varrho\} = \{6, 4, 3\}$  geht aus  $\mathcal{A}_0\{\varrho\}$  das Symmetriediagramm  $\{4, 6, 4, 3\} = -\{5, 5, 4, 3\}$  hervor, welches sich dann gegen ein aus  $\mathcal{A}_1\{6, 4, 3\}$  entstehendes Diagramm weghebt.

In ähnlicher Weise kann man mit  $r=15$  keinen zulässigen Zustand für  $A=18$  konstruieren. Denn man hätte von den Diagrammen  $\{\varrho\}$  mit 15 Kästchen mittels  $D$  mindestens drei Kästchen wegzudifferenzieren, um auf der rechten Seite von (11) Diagramme mit höchstens vier Spalten zu erhalten. Diese könnten dann höchstens 13 Kästchen haben, da geeignete Differentiationen erst von  $\Delta_2$  und den höheren Operatoren bewirkt werden. Die resultierenden Diagramme mit 13 Kästchen führen nach (12) aber wiederum notwendig zu Symmetriediagrammen mit fünf und mehr Spalten. Geht man zu  $r=16$ , so sieht man sofort, daß die Diagramme  $\{\varrho\} = \{8, 4, 4\}$ ,  $\{7, 5, 4\}$  und  $\{6, 6, 4\}$  zu Symmetriediagrammen führen, die durch das Pauli-Prinzip zugelassen sind.

Aus dieser Betrachtung erkennt man das oberhalb  $A=16$  gültige Aufbauprinzip: Für jedes hinzugefügte Nukleon muß man  $r$  um 2 erhöhen, um den Grundzustand konstruieren zu können. Auch dieses Aufbauprinzip wird nur bis zu einem gewissen Punkt gelten, von dem an man für jedes hinzugefügte Nukleon  $r$  um 3 zu erhöhen hat, und so fort. In der Sprache des Schalenmodells drückt man die eben gewonnenen Resultate so aus: Für  $A$  im Intervall  $1 \leq A \leq 4$  wird die 0-Schale ausgebaut, im Intervall  $5 \leq A \leq 16$  die 1-Schale, und mit  $A=17$  beginnt der Aufbau der 2-Schale.

Da die zu den Grundzuständen gehörigen Symmetriediagramme innerhalb der 1-Schale durch  $\{A-r, \varrho\}$  gegeben sind [denn sie gehen aus dem Glied  $\Delta_0\{\varrho\}$  auf der rechten Seite von (11) hervor], ist innerhalb dieser Schale die Klassifizierung nach Diagrammen  $\{\varrho\}$ , d.h. nach Darstellungen der Gruppe  $U_3$ , mit der Klassifizierung nach Permutations-symmetrien äquivalent. Für die höheren Schalen gilt das nicht mehr.

**b) Bestimmung aller total antisymmetrischen Wellenfunktionen für den tiefsten Energieeigenwert.** Nach I und dem hier gesagten hat man in folgender Weise vorzugehen: Zu dem im vorigen Absatz bestimmten minimalen  $r$  betrachte man alle Diagramme  $\{\varrho\}$  mit höchstens drei Zeilen, man berechne  $\{A-1, 1\} \odot \{\varrho\}$  und suche aus diesem Ausdruck alle Symmetriediagramme  $\{\alpha\}$  mit höchstens vier Spalten heraus. Man verschaffe sich dann die Zerlegung von  $U_{3,\{\varrho\}}$  nach irreduziblen Darstellungen von  $\mathfrak{D}_3^{(+)}$  (vgl. I, Abschnitt D III).  $\{\alpha\}$  ist mit jedem der in  $U_{3,\{\varrho\}}$  vorkommenden Bahndrehimpulse  $L$  zu kombinieren, und jede solche Kombination  $(\{\alpha\}, L)$  gibt Anlaß zu einem Wignerschen Supermultiplett (vgl. II, Abschnitt B), das seinerseits wieder nach den Eigenwerten von Gesamtspin und Gesamtisospin eingeteilt werden kann. Wegen I, Gl. (30) sind alle Symmetrien  $\{\alpha\}$ , die aus dem gleichen Diagramm  $\{\varrho\}$  hervorgehen, mit der gleichen Serie von Eigenwerten des Bahndrehimpulses verknüpft. Man findet auf diese Weise leicht die Tabelle 1.

$A$	$r$	$\{e\}$	$L$	$\{\alpha\}$	Hervorgegangen aus	$\{\alpha\}$	$(S, T)$	Entartungsgrad	Bemerkungen
1	—	—	—	$\{1\}$	—	$\{1\}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	4	
2	0	$\{0\}$	0	$\{2\}$	$\mathcal{A}_0\{0\}$	$\{1^2\}$	$(0, 1) (1, 0)$	6	
3	0	$\{0\}$	0	$\{3\}$	$\mathcal{A}_0\{0\}$	$\{1^3\}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	4	
4	0	$\{0\}$	0	$\{4\}$	$\mathcal{A}_0\{0\}$	$\{1^4\}$	$(0, 0)$	1	Abschluß der 0-Schale
5	1	$\{1\}$	1	$\{4, 1\}$	$\mathcal{A}_0\{1\}$	$\{2, 1^3\}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	12	Beginn der 1-Schale
6	2	$\{2\}$ $\{1^2\}$	2, 0 1	$\{4, 2\}$ $\{4, 1^2\}$	$\mathcal{A}_0\{2\}$ $\mathcal{A}_0\{1^2\}$	$\{2^2, 1^2\}$ $\{3, 1^3\}$	$(0, 1) (1, 0)$ $(0, 0) (1, 1)$	36 30	
7	3	$\{3\}$ $\{2, 1\}$ $\{1^3\}$	3, 1 2, 1 0	$\{4, 3\}$ $\{4, 2, 1\}$ $\{4, 1^3\}$	$\mathcal{A}_0\{3\}$ $\mathcal{A}_0\{2, 1\}$ $\mathcal{A}_0\{1^3\}$	$\{2^3, 1\}$ $\{3, 2, 1^2\}$ $\{4, 1^4\}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) (\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	40 160 20	
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Bis $A = 11$ wachsende, dann wieder abnehmende Entartung									
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
15	11	$\{4^2, 3\}$	1	$\{4^3, 3\}$	$\mathcal{A}_0\{4^2, 3\}$	$\{4^3, 3\}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	12	
16	12	$\{4^3\}$	0	$\{4^4\}$	$\mathcal{A}_0\{4^3\}$	$\{4^4\}$	$(0, 0)$	1	Abschluß der 1-Schale
17	14	$\{6, 4^2\}$	2, 0	$\{4^4, 1\}$	$\mathcal{A}_1\{6, 4^2\}$	$\{5, 4^3\}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	24	Beginn der 2-Schale
18	16	$\{8, 4^2\}$ $\{7, 5, 4\}$ $\{6^2, 4\}$	4, 2, 0 3, 2, 1 2, 0	$\{4^4, 2\}$ $\{4^4, 1^2\}$ $\{4^4, 2\}$	$\mathcal{A}_2\{8, 4^2\}$ $\mathcal{A}_2\{7, 5, 4\}$ $\mathcal{A}_2\{6^2, 4\}$	$\{5^2, 4^3\}$ $\{6, 4^3\}$ $\{5^2, 4^3\}$	$(0, 1) (1, 0)$ $(0, 0) (1, 1)$ $(0, 1) (1, 0)$	90 150 36	
19	18	...	...	...	$\mathcal{A}_3\{...\}$	...	...	...	...

Zusammenstellung der Resultate von Abschnitt C. In der 3. Spalte sind die für das jeweilige  $r$  möglichen Darstellungen von  $\mathbb{U}_3$ , charakterisiert durch  $\{e\}$ , aufgeführt. Die 4. Spalte gibt die in  $\mathbb{U}_3, (e)$  enthaltenen Drehimpulsquantenzahlen  $L$  an. Spalte 5 zählt die in  $\mathbb{U}_{4-1, (e)}$  enthaltenen Permutationssymmetrien  $\{\alpha\}$  auf, soweit sie durch das Pauli-Prinzip zugelassen sind. In Spalte 6 ist derjenige Summand aus Gl. (11) angegeben, aus dem diese Permutationssymmetrie hervorgeht.  $\{\alpha\}$  ist die zu  $\{e\}$  adjungierte Symmetrie, welche für die zugelassenen Kombinationen  $(S, T)$  von Spin  $S$  und Isospin  $T$  maßgeblich ist. Zu dem in Spalte 9 angegebenen Entartungsgrad hat jede Kombination von Quantenzahlen  $L, S, T$  ( $2L + 1$ ) ( $2S + 1$ ) ( $2T + 1$ ) Funktionen beigetragen.



### D. Berechnung angeregter Zustände

Der Bestimmung von Quantenzahlen angeregter Zustände liegt das gleiche Verfahren zugrunde, das wir im vorigen Abschnitt zur Diskussion der Grundzustände verwendet haben. Lediglich ist jetzt  $r$  bei gegebenem  $A$  um 1, 2, 3, ... Einheiten größer als das zum Grundzustand gehörige  $r$ . Auch spielen die in I, S. 455, Fußnote \* erwähnten Komplikationen eine Rolle. Wir geben daher zwei Beispiele, indem wir den ersten angeregten Zustand zu  $A = 16$  und zu  $A = 17$  diskutieren.

a) 1. angeregter Zustand zu  $A = 16$ . Da der Grundzustand zu  $r = 12$  gehört, haben wir jetzt die zu  $r = 13$  gehörigen Diagramme  $\{q\}$  zu betrachten. Um  $\{A - 1, 1\} \odot \{q\}$  zu erhalten, haben wir nach Abschnitt C, Gl. (11)

$$D\{q\} = \sum_{l=0}^{13} A_l \{q\} \quad (26)$$

zu berechnen. Man überlegt sich leicht, daß nur der Anteil  $(A_0 + A_1)\{q\}$  zu Symmetriediagrammen mit höchstens vier Spalten Anlaß geben kann, denn  $A_2\{q\}$  bzw.  $A_3\{q\}$  bzw. ... bestehen aus Diagrammen mit 11 bzw. 10 bzw. ... Kästchen und liefern beim Übergang zu (12) Symmetriediagramme, die in der ersten Zeile 5 bzw. 6 bzw. ... Kästchen besitzen. Daraus folgt, daß nur die beiden Diagramme  $\{q\} = \{5, 4, 4\}$  und  $\{q\} = \{6, 4, 3\}$  zu total antisymmetrischen Funktionen führen können.



Das Diagramm  $\{5, 4, 4\}$



Das Diagramm  $\{6, 4, 3\}$

Es ist

$$A_0\{5, 4, 4\} = \{5, 4, 4\}, \quad (27a)$$

$$\left. \begin{aligned} A_1\{5, 4, 4\} &= \{1\}\{4, 4, 3\} + \{1\}\{5, 4, 2\} \\ &= \{5, 4, 3\} + \{4, 4, 4\} + \{4, 4, 3, 1\} + \\ &\quad + \{6, 4, 2\} + \{5, 5, 2\} + \{5, 4, 3\} + \{5, 4, 2, 1\} \end{aligned} \right\} \quad (27b)$$

Beim Übergang von Gl. (11) zu Gl. (12) liefert (27a) nach den Regeln von I, S. 455, Fußnote \* den Beitrag

$$\{A - 13, 5, 4, 4\} = \{3, 5, 4, 4\} = -\{4^4\}. \quad (28)$$

Ebenso liefert (27b) den Beitrag (in allen Klammern ist  $A - 12 = 4$  als erste Ziffer hinzuzufügen)

$$\left. \begin{aligned} &\{4, 5, 4, 3\} + \{4^4\} + \{4^3, 3, 1\} + \{4, 6, 4, 2\} + \\ &\quad + \{4, 5^2, 2\} + \{4, 5, 4, 3\} + \{4, 5, 4, 2, 1\} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

$$= \{4^4\} + \{4^3, 3, 1\} - \{5^2, 4, 2\}.$$

Da die übrigen Glieder von  $\mathbf{D}\{5, 4, 4\}$  nur zu Symmetriediagrammen mit fünf und mehr Spalten führen, liefert also  $\{A - 1, 1\} \odot \{5, 4, 4\}$  nur die eine, mit dem Pauli-Prinzip verträgliche Symmetrie  $\{4^3, 3, 1\}$ . In gleicher Weise findet man, daß in der Summe

$$\left. \begin{aligned} (A_0 + A_1 + \dots + A_{13}) \{6, 4, 3\} &= \{6, 4, 3\} + \{1\} \{4^2, 3\} + \dots \\ &= \{6, 4, 3\} + \{5, 4, 3\} + \{4^3\} + \{4^2, 3, 1\} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

nur das 3. und 4. Glied auf der rechten Seite zu einer vom Pauli-Prinzip zugelassenen Symmetrie führen, nämlich zu  $\{4^4\}$  und  $\{4^3, 3, 1\}$ . Alle sonstigen Diagramme  $\{\rho\}$  mit 13 Kästchen liefern, da die durch das Pauli-Prinzip zugelassenen Symmetrien höchstens aus  $A_0\{\rho\}$  oder  $A_1\{\rho\}$  hervorgehen können, keine hinreichend antisymmetrischen Funktionen. Unser Ergebnis also ist:

$$\begin{aligned} \text{Zu } \{\rho\} = \{5, 4, 4\} \text{ gehört } \{\alpha\} &= \{4^3, 3, 1\}, \\ \text{zu } \{\rho\} = \{6, 4, 3\} \text{ gehören } \{\alpha\} &= \{4^4\} \text{ und } \{\alpha\} = \{4^3, 3, 1\}. \end{aligned}$$

Nehmen wir die anderen Quantenzahlen hinzu, so ergibt sich:







Tabelle 2. Quantenzahlen für den 1. angeregten Zustand zu  $A = 16$

$r$	$s$	$\{\rho\}$	$L$	$\{\alpha\}$	Hervorgegangen aus	$\{\tilde{\alpha}\}$	$(S, T)$
13	0	$\{5, 4^2\}$	1	$\{4^3, 3, 1\}$	$A_1\{5, 4^2\}$	$\{5, 4^2, 3\}$	$(0, 1) (1, 0) (1, 1)$
13	0	$\{6, 4, 3\}$	3, 2, 1	$\{4^4\}$ $\{4^3, 3, 1\}$	$A_1\{6, 4, 3\}$ $A_1\{6, 4, 3\}$	$\{4^4\}$ $\{5, 4^2, 3\}$	$(0, 0)$ $(0, 1) (1, 0) (1, 1)$
13	1	$\{5, 4^2\}$	1	$\{4^4\}$	$A_0\{4^3\}$	$\{4^4\}$	$(0, 0)$

Zusammenstellung der Resultate von Abschnitt D, a) und E, c).  $s = 0$  charakterisiert die aus dem translationsinvarianten Hamilton-Operator hervorgehenden physikalischen Zustände,  $s = 1$  den bei Vernachlässigung der Translationsinvarianz hinzukommenden „spurious state“ (vgl. Abschnitt E, c). Im übrigen ist die Anordnung der Tabelle ähnlich wie bei Tabelle 1.

**b) 1. angeregter Zustand zu  $A = 17$ .** Da der Grundzustand zu  $r = 14$  gehört, haben wir hier Diagramme  $\{\rho\}$  zu  $r = 15$  zu betrachten. Da man zur Berechnung des Grundzustandes den Operator  $A_1$  benutzen muß (vgl. Tabelle 1), werden für den ersten angeregten Zustand vor allem

Tabelle 3. Quantenzahlen für den 1. angeregten Zustand zu  $A = 17$ 

$\{q\}$	$\{7, 4^2\}$	$\{6, 5, 4\}$	$\{5^3\}$	$\{8, 4, 3\}$	$\{7, 5, 3\}$	$\{6^4, 3\}$
$L$						
	3, 1	2, 1	0	5, 4, 3, 2, 1	4, 3, 2, 2, 0	3, 1
Physikalische Zustände						
$\Delta_0\{q\}$						
$\Delta_1\{q\}$						
$D(\{2\})\{q\}$	$-\{4^4, 1\}$	$-\{4^4, 1\}$				
$\{1\}D(\{3\})\{q\}$	$\{4^4, 1\}$					
$\{2\}D(\{4\})\{q\}$	$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$					
$\{2\}D(\{2^2\})\{q\}$		$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$		$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$		
$\{1^2\}D(\{3, 1\})\{q\}$	$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 1^2\}$	$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 1^2\}$			$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 1^2\}$	$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$
Insgesamt $(\Delta_0 + \Delta_1 + \Delta_2)\{q\}$	$2\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$ $\{4^3, 3, 1^2\}$	$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$ $\{4^3, 3, 1^2\}$		$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$	$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 1^2\}$	$\{4^4, 1\}, \{4^3, 3, 2\}$
Spurious states						
$\Delta_1\{\tau\}$	$\{4^4, 1\}$	$\{4^4, 1\}$				
mit $\{\tau\} =$	$\{6, 4^2\}$	$\{6, 4^2\}$				

Zusammenstellung der Resultate von Abschnitt D, b) und E, d). In der ersten Zeile sind alle Darstellungen  $\Pi_{3, \{q\}}$  und ihre Diagramme  $\{q\}$  angegeben, soweit sie nicht durch das Pauli-Prinzip verboten sind. In der 2. Zeile sind die in den jeweiligen  $\Pi_{3, \{q\}}$  enthaltenen Drehimpulsquantenzahlen  $L$  aufgeführt. Der folgende Abschnitt enthält für die aus dem translationsinvarianten Hamilton-Operator hervorgehenden physikalischen Zustände alle mit dem Pauli-Prinzip verträglichen Permutationssymmetrien  $\{\alpha\}$ . Am Anfang einer jeden Zeile dieses Abschnitts steht derjenige Differentialoperator von der rechten Seite von Gl. (11), aus dem die in dieser Zeile enthaltenen  $\{\alpha\}$  hervorgehen.  $\Delta_2$  ist dabei noch weiter zerlegt [vgl. Gl. (10)]. Der letzte Abschnitt führt in ähnlicher Anordnung die bei Vernachlässigung der Translationsinvarianz hinzukommenden „spurious states“ auf (vgl. Abschn. E, d). Spin- und Isospinquantenzahlen können in der üblichen Weise bestimmt werden, sind hier aber nicht angegeben.

die aus  $\Delta_2\{\varrho\}$  hervorgehenden Glieder wichtig sein\*. Der Gang der Rechnung ist im übrigen derselbe wie unter a), und wir geben daher nur einige Zwischenresultate und das Endresultat in Form einer Tabelle an. Diagramme  $\{\varrho\}$ , die keine zulässigen Symmetrien liefern, sind ausgeschlossen.

### E. „Spurious States“

Während wir bisher nur den translationsinvarianten Hamilton-Operator (4) und seine Eigenfunktionen betrachtet haben, werden wir nun auch den Operator

$$H^{(1)} = \sum_{k=1}^A \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_k^2 + \frac{\kappa}{2} \vec{x}_k^2 \right\}, \quad (34)$$

bei welchem die Translationsinvarianz vernachlässigt ist, in die Betrachtung einbeziehen. Wie schon in I, Abschnitt B gezeigt wurde, unterscheiden sich die Eigenfunktionen von (34) von denen von (4) durch einen Anteil, welcher eine Bewegung des Schwerpunkts um den Koordinatenursprung beschreibt. Nur in einfachen Fällen besteht dieser Anteil aus einem multiplikativen Faktor. Ein „physikalischer Zustand“ liegt vor, wenn die Schwerpunktsbewegung nur aus der Nullpunktsschwingung besteht, ein „unphysikalischer Zustand“ (spurious state) in allen anderen Fällen. Sehr einfach sind die Verhältnisse bei einem 1-dimensionalen Modell (ohne Pauli-Prinzip) zu übersehen:

a) **1-dimensionales Modell.** Bei Verwendung der in I eingeführten Bezeichnungen [vgl. insbesondere I, Gl. (5), (6), (10), (15) und (21)] lautet der Hamilton-Operator

$$H^{(1)} = \hbar\omega \sum_{k=1}^A a_k^+ a_k, \quad (32a)$$

$$H^{(i)} = \hbar\omega \sum_{k=1}^{A-1} a_k^+ a_k \quad (32b)$$

(die griechischen Indizes fallen im 1-dimensionalen Fall natürlich weg) und die Wellenfunktionen zur Energie  $E = r \cdot \hbar\omega$  sind gegeben durch

$$\Psi_{i_1 i_2 \dots i_r} = N_{i_1 i_2 \dots i_r} a_{i_1}^+ a_{i_2}^+ \dots a_{i_r}^+ \Phi_0(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{A-1}) \varphi_0(\xi_A), \quad (33a)$$

$$\Phi_0(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{A-1}) = \left( \frac{m\kappa}{(\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{A-1}{8}} e^{-\frac{\sqrt{m\kappa}}{2\hbar} \sum_{i=1}^{A-1} \xi_i^2}, \quad (33b)$$

$$\varphi_0(\xi_A) = \left( \frac{m\kappa}{(\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\hbar} \frac{m\kappa}{2} \xi_A^2}. \quad (33c)$$

\* Die allgemeine Regel ist: Wenn die Symmetriediagramme des Grundzustandes aus denjenigen Gliedern auf der rechten Seite von (11) hervorgehen, die man durch Anwendung von  $\Delta_m$  auf Diagramme  $\{\varrho\}$  mit  $r_G$  Kästchen erhält, dann gehen die Symmetriediagramme des  $n$ -ten angeregten Zustandes aus denjenigen Gliedern von (11) hervor, die man durch Anwendung von  $\Delta_m + \Delta_{m+1} + \dots + \Delta_{m+n}$  auf Diagramme  $\{\varrho\}$  mit  $r_G + n$  Kästchen erhält.

Wenn in dem Produkt  $a_{i_1}^+ \cdot a_{i_2}^+ \cdot \dots \cdot a_{i_r}^+$  der Faktor  $a_A^+$   $s$ -mal vorkommt, also  $s$  Quanten der Schwerpunktschwingung angeregt sind, kann man von  $\Psi_{i_1 i_2 \dots i_r}$  einen Faktor  $(a_A^+)^s \varphi_0(\xi_A)$  abtrennen, der Rest ist eine Eigenfunktion von  $H^{(i)}$  zur Energie  $E = (r-s)\hbar\omega$ . Wir gewinnen damit eine Übersicht über die Eigenfunktionen von  $H^{(1)}$  zur Energie  $E = r \cdot \hbar\omega$ : sie können eingeteilt werden in  $r+1$  Klassen, je nachdem  $0, 1, 2, \dots, r-1$  oder  $r$  Quanten der Schwerpunktschwingung angeregt sind. Der von den inneren Koordinaten  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{A-1}$  abhängige Anteil der Wellenfunktion durchläuft jeweils die Gesamtheit der Wellenfunktionen von  $H^{(i)}$  zur Energie  $r \cdot \hbar\omega, (r-1)\hbar\omega, \dots, \hbar\omega$  oder  $0$ . Da die Schwerpunktskoordinate in allen  $A$  Teilchen symmetrisch ist, ist allein der von  $\xi_1, \dots, \xi_{A-1}$  abhängende Faktor für die Eigenschaften der Wellenfunktion bei Vertauschungen der Nukleonen maßgebend. Im Rahmen der in I behandelten gruppentheoretischen Klassifizierung gehören die Eigenfunktionen von  $H^{(1)}$  zur Energie  $r \cdot \hbar\omega$  zu der Darstellung  $\mathcal{U}_{A, \{r\}}$ , die Eigenfunktionen von  $H^{(i)}$  zur Energie  $(r-s)\hbar\omega$  zur Darstellung  $\mathcal{U}_{A-1, \{r-s\}}$ . Wenn man die unitäre Gruppe auf die symmetrische Gruppe beschränkt, also die Wellenfunktionen nach Permutationssymmetrien klassifiziert, dann gehen  $\mathcal{U}_{A, \{r\}}$  bzw.  $\mathcal{U}_{A-1, \{r-s\}}$  über in (34) bzw. (35). (Vgl. hierzu I, Abschnitt D)

$$(\mathfrak{S}_{A, \{A-1, 1\}} + \mathfrak{S}_{A, \{A\}}) \otimes \{r\} = (\{A-1, 1\} + \{A\}) \odot \{r\}, \quad (34)$$

$$\mathfrak{S}_{A, \{A-1, 1\}} \otimes \{r-s\} = \{A-1, 1\} \odot \{r-s\}. \quad (35)$$

Nach I, Gl. (A 21) gilt aber [vgl. auch (I, A 20)]

$$\left. \begin{aligned} (\{A-1, 1\} + \{A\}) \odot \{r\} &= \sum_{s=0}^r (\{A-1, 1\} \odot \{r-s\}) \odot (\{A\} \odot \{s\}) \\ &= \sum_{s=0}^r \{A-1, 1\} \odot \{r-s\}. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Diese Gleichung drückt in der Sprache der Gruppentheorie genau die oben hergeleitete Einteilung der Wellenfunktionen von  $H^{(1)}$  in  $r+1$  Klassen mit jeweils verschiedener Energie  $s\hbar\omega$  der Schwerpunktsbewegung aus.

**b) Der 3-dimensionale Fall.** Der wesentliche Unterschied zum 1-dimensionalen Fall besteht darin, daß jetzt die Schwerpunktsbewegung mit einem Drehimpuls verknüpft sein kann, welcher zum gesamten Bahndrehimpuls beiträgt. Dies hat zur Folge, daß die Wellenfunktion jetzt im allgemeinen nicht mehr einfach in zwei Faktoren zerfällt, die nur von Schwerpunkts- bzw. inneren Koordinaten abhängen. Für die gruppentheoretische Klassifizierung der Zustände ist diese Komplikation aber ohne Belang. Wie im 1-dimensionalen Fall kann man die Wellenfunktionen zur Energie  $r\hbar\omega$  wieder in  $r+1$  Klassen einteilen, je nachdem



0, 1, ...,  $r-1$  oder  $r$  Quanten der Energie auf die Schwerpunktsbewegung entfallen. Ist der Ortsanteil der Wellenfunktion durch [vgl. I, Gl. (21) und (23)]

$$\Psi_{\alpha_1 i_1, \alpha_2 i_2, \dots, \alpha_r i_r} = N \cdot a_{\alpha_1 i_1}^+ a_{\alpha_2 i_2}^+ \cdot \dots \cdot a_{\alpha_r i_r}^+ \Phi_0 \quad (37)$$

gegeben, so kann das Operatorprodukt auf der rechten Seite zerlegt werden in  $(a_{1A}^+)^{s_1} \cdot (a_{2A}^+)^{s_2} \cdot (a_{3A}^+)^{s_3}$  und einen zweiten Anteil, in dem nur Operatoren  $a_{\alpha i}^+$  mit  $i \leq A-1$  vorkommen. Es sind in diesem Falle  $s_1 + s_2 + s_3 = s$  Quanten der Schwerpunktsbewegung angeregt, und bei Permutationen der Nukleonen transformiert sich  $(a_{1A}^+)^{s_1} \cdot (a_{2A}^+)^{s_2} \cdot (a_{3A}^+)^{s_3}$  wie

$$\mathfrak{S}_{A, \{A\}} \otimes \{s\} = \mathfrak{S}_{A, \{A\}} = \{A\},$$

d.h. nach der 1-Darstellung. Die folgende Gl. (38) [vgl. (I, 48) und I, S. 456, Gl. (A 23)] ist das Analogon zu (36)

$$\left. \begin{aligned} & \left( \{A\} + \{A-1, 1\} \right) \odot \{\varrho\} = \sum_{\substack{s=0 \\ (\sigma=s)}}^r \left( \{A\} \odot \{s\} \right) \odot \left( \sum_{\tau} \Gamma_{\sigma\tau\varrho} \{A-1, 1\} \odot \{\tau\} \right) \\ & = \sum_{\substack{s=0 \\ (\sigma=s)}}^r \left( \sum_{\tau} \Gamma_{\sigma\tau\varrho} \{A-1, 1\} \odot \{\tau\} \right). \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Bei festem  $\{\sigma\} = \{s\}$  durchläuft hierin  $\{\tau\}$  alle Young-Diagramme mit  $r-s$  Kästchen in höchstens drei Zeilen. Der zu  $s=0$  gehörige Summand,  $\sum_{\tau} \Gamma_{\sigma\tau\varrho} \{A-1, 1\} \odot \{\tau\} = \{A-1, 1\} \odot \{\varrho\}$  trat schon bei der Diskussion des Hamilton-Operators  $H^{(1)}$  auf, er entspricht den „physikalischen“ Zuständen, bei denen  $s=0$  Quanten der Schwerpunktsbewegung angeregt sind. Die ganze übrige Summe liefert unphysikalische Zustände, wobei  $s\hbar\omega$  der auf die Schwerpunktsbewegung entfallende Anteil der Energie ist. Aus dem Multiplikationsgesetz für das Produkt  $\{\sigma\}\{\tau\}$  ergibt sich leicht, daß für  $\{\sigma\} = \{s\}$  der Koeffizient  $\Gamma_{\sigma\tau\varrho}$  nur die Werte 0 und 1 annehmen kann. Jede der bei der Ausreduktion der Formel (38) erhaltenen Darstellungen von  $\mathfrak{S}_A$  ist nach I mit der Darstellung  $\mathfrak{U}_{3, \{\varrho\}}$  bzw. mit allen in  $\mathfrak{U}_{3, \{\varrho\}}$  enthaltenen Darstellungen  $\mathfrak{D}_{3, L}^{(-)}$  zu kombinieren. Die daraus resultierenden Quantenzahlen  $L$  geben den gesamten Bahndrehimpuls einschließlich des von der Schwerpunktsbewegung herrührenden Anteils an. Um bei einem unphysikalischen Zustand den auf die innere Bewegung der Nukleonen allein entfallenden Anteil des Drehimpulses zu bestimmen, hat man zu überlegen, aus welchem Summanden  $\{A-1, 1\} \odot \{\tau\}$  der betreffende Zustand hervorgegangen ist. Jede der in  $\mathfrak{U}_{3, \{\tau\}}$  enthaltenen Darstellungen von  $\mathfrak{D}_{3, L}^{(+)}$  führt zu einem möglichen Wert des Drehimpulses der inneren Bewegung. Um diese

Gesetzmäßigkeiten noch etwas anschaulicher zu machen, werden wir jetzt noch die zum ersten angeregten Zustand gehörigen „spurious states“ für die Fälle  $A=16$  und  $A=17$  berechnen.

c) „spurious states“ im 1. angeregten Zustand bei  $A=16$ . Die in Abschnitt D angegebenen Anregungszustände für  $A=16$  sind aus der Diskussion des translationsinvarianten Hamilton-Operators hervorgegangen und entsprechen in Gl. (38), d.h. in den Zerlegungen von  $(\{A\} + \{A-1, 1\}) \odot \{5, 4, 4\}$  und  $(\{A\} + \{A-1, 1\}) \odot \{6, 4, 3\}$  den Gliedern mit  $s=0$ .

$$\left. \begin{aligned} (\{A\} + \{A-1, 1\}) \odot \{5, 4, 4\} &= \{A-1, 1\} \odot \{5, 4, 4\} + \\ &+ \{A-1, 1\} \odot \{4^3\} + \{A-1, 1\} \odot \{5, 4, 3\} + \text{Glieder mit } s \geq 2, \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

$$\left. \begin{aligned} (\{A\} + \{A-1, 1\}) \odot \{6, 4, 3\} &= \{A-1, 1\} \odot \{6, 4, 3\} + \\ &+ \{A-1, 1\} \odot \{5, 4, 3\} + \{A-1, 1\} \odot \{6, 3, 3\} + \\ &+ \{A-1, 1\} \odot \{6, 4, 2\} + \text{Glieder mit } s \geq 2. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Wie wir bei der Diskussion des Grundzustandes für  $A=16$  gesehen haben, ist es mit Diagrammen  $\{\varrho\}$  mit weniger als 12 Kästchen nicht möglich, antisymmetrische Wellenfunktionen zu konstruieren. Hat  $\{\varrho\}$  aber 12 Kästchen, so ist  $\{\varrho\} = \{4^3\}$  die einzige Möglichkeit, die zu einer antisymmetrischen Wellenfunktion führt. Daraus folgt, daß man zu  $s \geq 2$  keine „spurious states“ mit antisymmetrischer Wellenfunktion konstruieren kann, daß es für  $s=1$  aber möglich ist, da auf der rechten Seite von (39) der Term  $\{A-1, 1\} \odot \{\tau\} = \{A-1, 1\} \odot \{4^3\}$  vorkommt. Der hieraus hervorgehende unphysikalische Zustand erfüllt das Pauli-Prinzip und ist gekennzeichnet durch  $\{\varrho\} = \{5, 4, 4\}$ , daher  $L=1$ ,  $\{\tau\} = \{4^3\}$ ,  $\{\alpha\} = \{4^4\}$  und daher  $(S, T) = (0, 0)$ . (Vgl. Tabelle 2).

d) „spurious states“ im 1. angeregten Zustand bei  $A=17$ . Ebenso wie für  $A=16$  können die gesuchten Zustände nur von den Gliedern mit  $s=1$  in Gl. (38) herrühren. Dem liegt das allgemeine, für alle  $A$  gültige Gesetz zugrunde, daß zu den „spurious states“ im  $n$ -ten angeregten Zustand nur die Glieder mit  $s \leq n$  in Gl. (38) beitragen. In dem vorliegenden Spezialfall nun haben wir uns zu fragen, aus welchen Diagrammen  $\{\varrho\}$  mit 15 Kästchen durch Wegnahme eines einzelnen Kästchens das Diagramm  $\{6, 4, 4\}$ , aus welchem der Grundzustand zu  $A=17$  hervorgeht, entsteht. Ein Blick auf die Tabelle 3 zeigt, daß die Diagramme  $\{7, 4, 4\}$  und  $\{6, 5, 4\}$  diese Eigenschaft haben. Beide führen zu „spurious states“. Die aus  $\{\varrho\} = \{7, 4, 4\}$  hervorgehenden spurious states sind mit dem (Gesamt-)Bahndrehimpuls  $L=3$  und  $L=1$  verknüpft, während zu den aus  $\{\varrho\} = \{6, 5, 4\}$  hervorgehenden Zuständen

die Drehimpulse  $L=2$  und  $L=1$  gehören. Die Symmetrie bei Permutationen der Nukleonen sowie der Gesamtspin und Gesamtsospin sind für alle diese Zustände dieselben wie für den Grundzustand des Kerns mit  $A=17$  (vgl. Tabelle 3).

### F. Der Zusammenhang mit ELLIOTs Theorie der Kollektivbewegung

Die erste der beiden Arbeiten von ELLIOT<sup>9</sup> zur Theorie der Kollektivbewegung im Rahmen des Schalenmodells befaßt sich mit der Klassifizierung der Eigenfunktionen, während in der zweiten<sup>13</sup> die Einführung von „intrinsic wavefunctions“ erfolgt. Da das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Klassifizierungsverfahren für die Eigenfunktionen im Vergleich zu ELLIOTs Verfahren einen größeren Anwendungsbereich besitzt (translationsinvarianter oder nicht-translationsinvarianter Hamilton-Operator, angeregte Zustände mit einer oder mehreren nicht abgeschlossenen Schalen), erhebt sich die Frage, ob ELLIOTs Verfahren zur Einführung der „intrinsic wavefunctions“ auch in den hier erfaßten allgemeineren Fällen anwendbar ist. Es zeigt sich, daß man ELLIOTs diesbezügliche Ausführungen in unsere Theorie fast wörtlich übernehmen kann, lediglich der Einführung der Operatoren

$$Q_q \quad (q = -2, -1, 0, 1, 2) \quad \text{und} \quad L_q \quad (q = -1, 0, 1)$$

ist einige Aufmerksamkeit zu widmen. Aus der algebraischen Identität

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^A \left( \sum_{\alpha, \beta=1}^3 c_{\alpha\beta} u_{\alpha i} v_{\beta i} \right) &= \frac{1}{A} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 c_{\alpha\beta} \left( \sum_{i=1}^A u_{\alpha i} \right) \left( \sum_{k=1}^A v_{\beta k} \right) + \\ &+ \sum_{i=1}^A \left( \sum_{\alpha, \beta=1}^3 c_{\alpha\beta} \left( u_{\alpha i} - \frac{1}{A} \sum_{k=1}^A u_{\alpha k} \right) \left( v_{\beta i} - \frac{1}{A} \sum_{k=1}^A v_{\beta k} \right) \right) \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

liest man sofort ab, daß sich die Operatoren  $\vec{L}$  und  $Q_q$

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^A \vec{L}(\vec{x}_i, \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^A \vec{x}_i \times \vec{p}_i, \quad (42)$$

$$\left. \begin{aligned} Q_q &= \sum_{i=1}^A Q_q(\vec{x}_i, \vec{p}_i) \\ &- \sum_{i=1}^A \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 Y_2^q(\vec{p}_i/\sqrt{\vec{p}_i^2}) + \frac{\kappa}{2} \vec{x}_i^2 Y_2^q(\vec{x}_i/\sqrt{\vec{x}_i^2}) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

wo die  $Y_2^q$  ( $q = -2, -1, 0, 1, 2$ ) Kugelfunktionen sind (so daß also die  $Q_q$  quadratische Formen in den Komponenten von  $\vec{p}_i$  und  $\vec{x}_i$  sind), in fol-

<sup>13</sup> ELLIOT, J.P.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **245**, 562 (1958).

gender Weise zerlegen lassen:

$$\vec{L} = \vec{L} \left( \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{k=1}^A \vec{x}_k, \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{k=1}^A \vec{p}_k \right) + \sum_{k=1}^A \vec{L} \left( \vec{x}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{x}_l, \vec{p}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{p}_l \right), \quad (44)$$

$$Q_q = Q_q \left( \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{k=1}^A \vec{x}_k, \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{k=1}^A \vec{p}_k \right) + \sum_{k=1}^A Q_q \left( \vec{x}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{x}_l, \vec{p}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{p}_l \right). \quad (45)$$

Führt man die Transformation von I, Gl. (5a, b) aus, so erhält man

$$\vec{L} = \vec{L}(\vec{\xi}_A, \vec{\pi}_A) + \sum_{k=1}^{A-1} \vec{L}(\vec{\xi}_k, \vec{\pi}_k), \quad (46)$$

$$Q_q = Q_q(\vec{\xi}_A, \vec{\pi}_A) + \sum_{k=1}^{A-1} Q_q(\vec{\xi}_k, \vec{\pi}_k). \quad (47)$$

Hier kann man noch die  $\xi_k$  und  $\pi_k$  durch die Operatoren  $a_{\alpha k}^+$  und  $a_{\alpha k}$  ersetzen ( $k=1, 2, \dots, A$ ). Diese Gleichungen zeigen, daß die Operatoren  $\vec{L}$  und  $Q_q$ , welche in ELLIOTs Methode für die Einführung von „intrinsic wavefunctions“ maßgeblich sind, ebenso wie der Hamilton-Operator selbst in einen nur von der inneren Bewegung der Nukleonen und einen nur von der Schwerpunktsbewegung abhängigen Anteil zerfallen\*.

\* Betrachtet man noch (I, 8), so sieht man, daß das translationsinvariante  $A$ -Nukleonenproblem dem nichttranslationsinvarianten  $(A-1)$ -Nukleonenproblem äquivalent ist, solange man Permutationssymmetrien unberücksichtigt läßt (denn die  $\xi_k$  und  $\pi_k$  sind ja keine wirklichen Teilchenkoordinaten). Diese Äquivalenz geht aber noch weiter. Führt man in den Hamilton-Operator noch zusätzlich einen Term  $H'$  ein, welcher „Quadrupolkkräfte“ zwischen je zwei Teilchen beschreibt,

$$H' = c_1 \sum_{i,k=1}^A \vec{x}_i'^2 \cdot \vec{x}_k'^2 Y_0^0 \left( \frac{\vec{x}_i' \cdot \vec{x}_k'}{|\vec{x}_i'| |\vec{x}_k'|} \right) = c_1 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_{m=-2}^{+2} \left| \sum_{i=1}^A \vec{x}_i'^2 Y_2^m \left( \frac{\vec{x}_i'}{|\vec{x}_i'|} \right) \right|^2 \quad (50a)$$

mit

$$\vec{x}_i' = \vec{x}_i - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{x}_l, \quad (50b)$$

so geht dieser Term bei Einführung der  $\xi_i$  in

$$H' = c_1 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_{m=-2}^{+2} \left| \sum_{i=1}^{A-1} \vec{\xi}_i^2 Y_2^m \left( \frac{\vec{\xi}_i}{|\vec{\xi}_i|} \right) \right|^2 = c_1 \sum_{i,k=1}^{A-1} \vec{\xi}_i^2 \cdot \vec{\xi}_k^2 Y_0^0 \left( \frac{\vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_k}{|\vec{\xi}_i| |\vec{\xi}_k|} \right) \quad (51)$$

über, also in den Zusatzterm des  $(A-1)$ -Nukleonenproblems ohne Translationsinvarianz. Ein solcher Term zerstört natürlich die Invarianz des Hamiltonoperators gegen die Gruppe  $\mathfrak{U}_{3(A-1)}$ . Man kann aber auch Zusatzterme angeben, welche nur die Invarianz gegen  $\mathfrak{U}_3$ , aber nicht die gegen  $\mathfrak{U}_{A-1}$  zerstören, z. B.

$$H'' = c_2 (\vec{L}^{(i)} \cdot \vec{L}^{(i)}), \quad (52a)$$

$$H''' = c_3 \sum_{m=-2}^{+2} |Q_q^{(i)}|^2. \quad (52b)$$

Bei Invarianz gegen  $\mathfrak{U}_{A-1}$  ist unser Klassifizierungsverfahren für die Wellenfunktionen immer noch ohne wesentliche Modifikation anwendbar.

Die Vertauschungsrelationen der translationsinvarianten Operatoren

$$\vec{L}^{(i)} = \sum_{k=1}^A \vec{L} \left( \vec{x}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{x}_l, \vec{p}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{p}_l \right), \quad (48)$$

$$Q_q^{(i)} = \sum_{k=1}^A Q_q \left( \vec{x}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{x}_l, \vec{p}_k - \frac{1}{A} \sum_{l=1}^A \vec{p}_l \right) \quad (49)$$

sind identisch mit denen der Operatoren  $\vec{L}$  und  $Q_q$ .

Diskutiert man den Hamilton-Operator  $H^{(1)}$  [vgl. (31)], so benützt man in Übereinstimmung mit ELLIOT die durch (44) und (45) gegebenen Operatoren  $\vec{L}$  und  $Q_q$ , diskutiert man jedoch den translationsinvarianten Operator  $H^{(i)}$  [vgl. (1)], so hat man statt dessen die durch (48) und (49) gegebenen Operatoren  $L^{(i)}$  und  $Q_q^{(i)}$  zu benutzen. Ob man Grundzustände oder angeregte Zustände betrachtet, macht für die Einführung der „intrinsic wavefunctions“ keinen Unterschied aus, da man hierbei nur gewisse Eigenschaften der Darstellungen der Gruppe  $\mathfrak{U}_3$  ausnutzt, während die Permutationssymmetrien der Wellenfunktionen hierfür ohne Bedeutung sind.

Die allgemeinere Gültigkeit der Elliotschen Überlegungen beruht letzten Endes auf der Tatsache, daß in der maximalen Symmetriegruppe des Hamilton-Operators das direkte Produkt  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_A$  bzw.  $\mathfrak{U}_3 \times \mathfrak{U}_{A-1}$  als Untergruppe enthalten ist. Die Einführung der „intrinsic wavefunctions“ geht aus einer Diskussion des ersten Faktors hervor, während für die Diskussion von Translationsinvarianz bzw. Schwerpunktbewegung sowie von Permutationssymmetrien allein der zweite Faktor von Bedeutung ist. Da jedem Energieniveau eine Darstellung der maximalen Symmetriegruppe zugeordnet ist, kann die Klassifizierung angeregter Zustände nach genau denselben Prinzipien erfolgen wie die der Grundzustände. Ein Vergleich der Ergebnisse für  $H^{(i)}$  und  $H^{(1)}$  zeigt, daß die „spurious states“ ebenso wie die physikalischen Zustände Banden von Rotationstermen bilden. Wie man auch von physikalischen Argumenten her erwarten sollte, besteht eine Bande von Rotationstermen stets vollständig aus physikalischen Zuständen oder vollständig aus unphysikalischen Zuständen, aber niemals aus physikalischen und unphysikalischen Zuständen gleichzeitig.

Der Verfasser möchte Herrn Professor H. STEINWEDEL für zahlreiche anregende Diskussionen danken. Der Abschluß der Arbeit und die Fertigstellung des Manuskripts erfolgten am Lawrence Radiation Laboratory der University of California, an dem der Verfasser als Stipendiat der National Academy of Sciences of USA, Washington D.C., zu Gast war. Sein Dank gilt auch Dr. DAVID JUDD und der Akademie für ihre Gastfreundschaft und Unterstützung.



From the Department of Physics, University of California, Los Angeles, California

## Calculation of Matrix Elements in the Beta-Decays of $\text{Sc}^{44}$ and $\text{Mn}^{52}$ \*

By

P. S. KELLY and S. A. MOSZKOWSKI

(Received December 18, 1959)

Recent experiments make possible the approximate determination of mixing ratios  $\int \sigma / \int 1$  for several nuclei in  $J \rightarrow J$  beta transitions. We verify that the signs of these ratios in two nuclei ( $\text{Sc}^{44}$  and  $\text{Mn}^{52}$ ) are consistent with plausible assumptions about the nature of the nuclear wavefunctions, as determined using the  $j-j$  coupling nuclear shell model.

### Introduction

The many experiments stimulated by the discovery of the non-conservation of parity in beta-decay have settled fairly conclusively that the nature of the beta interaction is approximately of the form  $V-A$ . The experiments have also made possible a fresh test of our understanding of the nature of nuclear wavefunctions. BOEHM and WAPSTRA<sup>1</sup> have carried out correlation measurements between betas and circularly polarized gammas for a number of nuclei in allowed  $J \rightarrow J$  beta-decays. Using the theory of ALDER, STECH and WINTHER<sup>2</sup> they infer approximate values of the mixing ratio  $C_V \int 1 / C_A \int \sigma$  from these data. We assume that we know from the Argonne experiments<sup>3</sup> on the beta-decay of polarized neutrons that  $C_A \approx -1.2 C_V$ , though for heavier nuclei the ratio of coupling constants is smaller<sup>4</sup>. We have used a value  $-1.1$  for the ratio. If the reduced matrix elements  $\int \sigma$  and  $\int 1$  are evaluated using the correct nuclear wavefunctions, we ought to be able to reproduce the inferred values of the mixing ratio.

We have selected two nuclei on which experiments were conducted and which can be represented by the least complex shell model wavefunctions. The decays are  $\text{Sc}^{44} \rightarrow \text{Ca}^{44}$  and  $\text{Mn}^{52} \rightarrow \text{Cr}^{52}$  for which the decay schemes are  $2 + (\beta^+) 2 + (\gamma) 0 +$  and  $6 + (\beta^+) 6 + (\gamma) 4 + (\gamma) 2 + (\gamma) 0 +$ ,

\* This work was partially supported by the Office of Ordnance Research.

<sup>1</sup> BOEHM, F.: Phys. Rev. **109**, 1018 (1958). — BOEHM, F., and A. WAPSTRA: Phys. Rev. **109**, 456 (1958).

<sup>2</sup> ALDER, K., B. STECH and A. WINTHER: Phys. Rev. **107**, 728 (1957).

<sup>3</sup> BURG, M. et al.: Phys. Rev. **110**, 1214 (1958).

<sup>4</sup> KISTNER, O., and B. RUSTAD: Phys. Rev. **114**, 1329 (1959).

respectively. BOEHM and WAPSTRA measured anisotropy coefficients, obtaining  $A = -0.02 \pm 0.04$  (Sc) and  $A = -0.16 \pm 0.05$  (Mn). For pure Gamow-Teller interaction we would expect  $A = -0.17$  (Sc) and  $A = -0.056$  (Mn). Using the relation  $A = \frac{\pm 1 - 2\gamma \sqrt{J(J+1)}}{3J(1+\gamma^2)}$  which one obtains for  $J(\beta^\mp)J(\gamma)J-2$  transitions, where  $\gamma = C_V \int 1/C_A \int \sigma$ , they find  $\gamma \approx -0.2$  (Sc) and  $+0.15$  (Mn).

AMBLER, et al<sup>5</sup>. have also performed beta-gamma correlation experiments and in addition measurements of angular distribution of beta rays emitted from oriented Mn<sup>52</sup>. BOTH of AMBLER's experiments favor the opposite sign for the ratio  $\gamma$ , with the value  $\gamma \approx -0.05$  assuming time reversal invariance.

The unfilled shell configurations according to the  $j-j$  coupling shell model are  $(f_{7/2})^4$  for Sc<sup>44</sup> and  $(f_{7/2})^{-4}$  for Mn<sup>52</sup>. We construct  $j-j$  coupled wavefunctions using a central average potential perturbed by interactions among the four  $f_{7/2}$  particles (Sc<sup>44</sup>) or holes (Mn<sup>52</sup>). No attempt has been made to include configuration interaction. Our knowledge of nuclear wavefunctions is not at present sufficient to give quantitative agreement with the empirical results. We only hope to obtain the correct sign for the mixing ratios, and perhaps also the correct order of magnitude. The order of magnitude of  $\int \sigma$  is given by the  $ft$  value and serves as a check on our results. Thus if  $1 \ll \int \sigma$ , then  $\int \sigma \approx (5000/ft)^{1/2}$ . For Sc<sup>44</sup>  $\log ft = 5.3$  implies  $|\int \sigma| \approx 0.15$ ; for Mn<sup>52</sup>,  $\log ft = 5.6$  implies  $|\int \sigma| \approx 0.12$ .

### Calculation of Gamow-Teller matrix element $\int \sigma$

We chose a Gaussian radial dependence and considered a variety of exchange mixtures and interaction ranges for the perturbing two-body interactions. Extensive use was made of a Serber exchange mixture with a fairly long range effective force. Values of  $\int \sigma$  were calculated first for those wavefunctions for which the seniority is a good quantum number. (Such wavefunctions would be eigenfunctions if the interactions were "pairing forces" coupling only pairs of like nucleons in conjugate states. Forces between unlike particles are, of course, present, and as a consequence seniority is not a good quantum number.) Two methods were used: a) the formulas of GRAYSON and NORDHEIM<sup>6</sup> employing fractional parentage coefficients, and b) calculations employing the wavefunctions in explicit or "uncoupled" form and using  $\langle \sigma_z \rangle = \langle j_z \rangle / j$ . The "actual"  $j-j$  eigenfunctions of other interactions

<sup>5</sup> AMBLER, E., R. HAYWARD, D. HOPPES and R. HUDSON: Phys. Rev. **110**, 787 (1958).

<sup>6</sup> GRAYSON, W., and L. NORDHEIM: Phys. Rev. **102**, 1084 (1956).

were then obtained in terms of seniority eigenfunctions by matrix diagonalization (for example, a  $3 \times 3$  matrix for charge independent interactions for  $I=2$  in the  $7/2$  shell, a  $2 \times 2$  for  $I=2$  in the  $5/2$  shell). Some four particle matrix elements were calculated by way of the uncoupled functions, but most were done by using fractional parentage coefficients to express four particle matrix elements in terms of two particle matrix elements of vector coupled functions. The latter method has the advantage of requiring, for each new interaction, recalculation of the two particle matrix elements only.

The large number of possible states and large angular momenta which a few particles can generate make  $7/2$  shell calculations difficult. Also, relatively few previous calculations of  $(7/2)^n$  wavefunctions and matrix elements are available. For these reasons the configuration  $(d_{3/2})^4$  was employed as an analog to  $(f_{7/2})^4$  with the states  $I=2$  and  $4$  corresponding to the  $7/2$  shell states  $I=2$  and  $6$ , respectively. Many calculations of the Gamow-Teller matrix element were duplicated in both shells (see Table 1) and a reasonable similarity of the results was demonstrated. Values of  $\int \sigma$  seldom differed by more than a factor of two between the two shells. By relying on this similarity we were able to bypass some laborious  $7/2$  shell calculations, particularly those for the Fermi matrix element.

The final state (even-even nucleus) has definite seniority  $s=2$ , even though  $(7/2)^4$  has two states of  $I=2$ . If the initial state (odd-odd nucleus) also has seniority 2, we obtain:

$$\int \sigma: +0.28 (d_{3/2})_{I=2}^4, \quad +0.25 (f_{3/2})_{I=2}^4, \quad +0.52 (d_{3/2})_{I=4}^4, \quad +0.66 (f_{3/2})_{I=6}^4.$$

For the Serber exchange mixture with fairly long range (of Table 1) we find

$$\int \sigma: -0.16 (d_{3/2})_{I=2}^4, \quad -0.25 (f_{3/2})_{I=2}^4, \quad +0.22 (d_{3/2})_{I=4}^6, \quad +0.13 (f_{3/2})_{I=6}^4.$$

The phases were chosen to give  $\int \sigma > 0$  for  $s=2$  states. Only the sign of the ratio  $\int \sigma / \int 1$  is significant. The sign change for  $I=2$  above carries over to the mixing ratio. For states  $I=2$ , the  $s=2$  function differs from all the other functions tried. The seniority 2 state does in fact constitute the overwhelming part of contact interaction states ( $\Psi \approx 0.97 \Psi_{s=2} + 0.2 \Psi_{s=4}$ ) and a major part of longer range states ( $\Psi \approx 0.91 \Psi_{s=2} + 0.4 \Psi_{s=4}$ ). But for  $I=2$ , we calculate  $\int \sigma = +0.28$  ( $s=2$ ),  $\int \sigma = -1.47$  ( $s=4$ ). Thus it takes only a small admixture of seniority 4 to control the sign of  $\int \sigma$ . This admixture is supplied if anything other than a pure "pairing" force is present. In Sc any force having appreciable range or implying interactions between unlike particles (even ordinary contact interaction) will cause seniority 4 to dominate. We thus feel justified in disregarding the

errant sign of the pure seniority 2 state. We found  $\int \sigma$  to be reasonably insensitive to variations in exchange mixture and range of interaction. Typical values are shown in Table 1.

Table 1. *Representative calculated values of the Gamow-Teller matrix element  $\int \sigma^*$*   
 Range\*\*  $r_0 = r_n/\frac{1}{2}$   
 Exchange Mixtures:

	WIGNER	SERBER	MAJORANA	$ \int \sigma $ from Experiment
$(f_{\frac{7}{2}})^4$ : $I = 2$ (Sc) . . .	-0.46	-0.25	-0.13	0.15 (Sc)
$I = 6$ (Mn) . . .	+0.14	+0.13	+0.11	0.12 (Mn)
$(d_{\frac{5}{2}})^4$ : $I = 2$ . . . . .	-0.43	-0.16	-0.047	
$I = 4$ . . . . .	+0.25	+0.22	+0.19	

Serber Mixture  
 Ranges of the Interaction\*\*:

	Contact $r_0 = 0$	$r_0 = \frac{r_n}{\frac{1}{2}}$	$r_0 = r_n$	Long range $r_0 = \infty$	$ \int \sigma $ from Experiment
$(f_{\frac{7}{2}})^4$ : $I = 2$ (Sc) . . .	-0.029	-0.25	-0.24	-0.15	0.15 (Sc)
$I = 6$ (Mn) . . .	+0.47	+0.13	+0.029	-0.081	0.12 (Mn)
$(d_{\frac{5}{2}})^4$ : $I = 2$ . . . . .	-0.059	-0.16	-0.16	-0.15	
$I = 4$ . . . . .	+0.42	+0.22	+0.042	-0.15	

The selection of a preferred or most probable range for the interaction is somewhat arbitrary. If  $j-j$  coupling is a good approximation, then the effective interaction cannot be the same in Sc and Mn, because they are corresponding hole-particle configurations, yet do not have the same ground state spin. Our calculations with the single configuration  $(f_{\frac{7}{2}})^4$  would predict a  $J=6$  ground state for all ranges of the Gaussian interaction, and for all exchange mixtures other than pure WIGNER. We must therefore presume that configuration interaction plays a role at least in Sc, though we have not included it in the calculation of the matrix elements. Thus precise ranges could not be reasonably assigned even if we were certain of the exchange character of the effective interactions. In view of the uncertainties, we have rather arbitrarily selected

\* The signs are chosen to give  $\int \sigma > 0$  in seniority 2 states for  $(j)^4$  configuration. Since Mn is a hole configuration,  $(f_{\frac{7}{2}})^4$ , the sign of  $\int \sigma$  must be opposite to that given for  $(f_{\frac{7}{2}})^4$ .

\*\* See the definitions of LEVINSON and FORD<sup>7</sup>. The range  $r_0$  is that of the Gaussian interaction  $\exp\{-r^2/r_0^2\}$  and the quantity  $r_n$  measures the extension of the nuclear wavefunction. KURATH<sup>8</sup> assumed  $r_n \approx 3$  Fermis for calcium.

<sup>7</sup> LEVINSON, C., and K. FORD: Phys. Rev. **99**, 792 (1955).

<sup>8</sup> KURATH, D.: Phys. Rev. **91**, 1430 (1953).

the same range for the gaussian interaction, namely  $r_0 = r_n/\sqrt{2}$ , to obtain representative results for both Sc and Mn\*.

We also considered Nilsson eigenfunctions of minimum energy for a deformed nucleus. It is assumed that the particles tend to fill intrinsic states having the smallest angular momentum component along the axis of symmetry. Thus in Sc<sup>44</sup> the proton goes into the state  $\Omega = 1/2$  and the three neutrons go into  $\Omega = \pm 1/2, 3/2$ . The simple antisymmetrized product of one-particle functions fulfilling this prescription is not an eigenfunction of angular momentum, but by expanding the product as a sum of good angular momentum functions we find a function of desired angular momentum which comes close to minimizing the energy assuming long range forces<sup>10</sup>. For such functions  $\int \sigma$  vanishes. They are not, therefore, the true eigenfunctions of these nuclei. Wavefunctions of definite isotopic spin ( $T = 1$  for Sc and Mn,  $T = 2$  for Ca and Cr) were used to calculate  $\int \sigma$ , since any charge dependent effects could be presumed to be minor.

### Calculation of fermi matrix element $\int 1$

The Fermi matrix element vanishes for functions of good isotopic spin, so we must consider small charge dependent effects<sup>11</sup> as the only possible source for  $\int 1$ . Three charge dependent effects occur to us.

(i) Coulomb repulsion between the  $f_{7/2}$  protons. This is absent in Sc<sup>44</sup> where only one proton is present, and calculation indicates it is not the dominant effect in Mn<sup>52</sup>. The estimation of effect (i) in Manganese was accomplished by using first order perturbation theory to obtain

$$\int 1 = -2 \langle \Psi_{T=2, T_{z=1}} | \sum_{i < j} \sum V_{ij} | \Psi_{T=1, T_{z=1}} \rangle / \Delta E,$$

where  $V_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}$  and  $\Delta E$  refers to the excitation energy of the  $T = 2$  state, chosen to be 6.5 Mev as suggested by Dr. CLAUDE BOUCHIAT (private communication). This coulomb matrix element was simplified by three assumptions: a) the 5/2 shell analog would give results similar to the 7/2 shell; b) the  $F^{(2)}$  term dominates in the expansion of the coulomb potential as a series of Legendre polynomials; c) the larger of the two radius vectors of the interacting particles is in the vicinity of the charge

\* That the range should be fairly long is suggested in an analysis by FRENCH and RAZ<sup>9</sup> of the calcium isotopes. In fact, they use a range of about 2.7 Fermis ( $r_0 \approx r_n$ ) for the effective forces.

<sup>9</sup> FRENCH, J., and B. RAZ: Phys. Rev. **104**, 1441 (1956).

<sup>10</sup> BAYMAN, B.: Proceedings of Internat. Congr. on Nuclear Physics, p. 740. Paris: Dunod 1958.

<sup>11</sup> Isotopic spin impurities have also been considered by W. M. MACDONALD, Phys. Rev. **100**, 51 (1955); **101**, 271 (1956); **110**, 1420 (1958).



radius of the nucleus when the integrand is largest. These assumptions, though plausible, may limit our results to order-of-magnitude accuracy. However, we believe that they yield the correct sign of the contribution of effect (i). A typical value is  $\int 1 = -0.004$  which has the sign indicated by AMBLER's result. By considering a pure seniority 2 wavefunction and allowing for the contribution of  $I^{(4)}$  terms (estimated to be  $1/3$  of  $I^{(2)}$ ) we obtain a maximum magnitude  $-0.01$  for  $\int 1$ . Dr. BOUCHIAT has obtained essentially the same value in a calculation of this effect in the  $7/2$  shell, which seems to lend additional validity to our use of the  $5/2$  shell model.

(ii) Different neutron and proton radial wavefunctions result from the coulomb repulsion of the  $f_{7/2}$  protons by the  $\text{Ca}^{40}$  core. Also, the proton density possibly falls off slightly more rapidly near the nuclear surface than the neutron density<sup>12</sup>. Thus two protons will on the average be closer together than a proton and a neutron, and these in turn will be closer than two neutrons. The closer particles should interact more strongly, but the magnitude of this effect should depend considerably on the range of the effective forces. Long range effective forces should be insensitive to small differences in average separation.

The effect was estimated by computing the radial integrals of the effective forces with neutron and proton wavefunctions which differ sufficiently to take account of the coulomb effect upon the effective nuclear well. Four particle wavefunctions and matrix elements were derived as functions of two particle wavefunctions and matrix elements in such form that the dependence upon "like" ( $nn$  or  $pp$ ) and "unlike" ( $np$ ) two particle elements was explicit. The percentage difference between like and unlike radial integrals was incorporated into the two particle matrix elements of the Gaussian interaction with harmonic oscillator wavefunctions, thus destroying charge independence and leading to non-zero values of  $\int 1$  computed from the eigenfunctions of the diagonalized four particle matrices.

The differences in the like and unlike radial integrals cannot be calculated correctly using pure harmonic oscillator eigenfunctions with a smaller spring constant for the protons to allow for the effect of the coulomb potential. Empirically, the neutron density tends to be larger for small radii, the proton density larger for intermediate radii, and the densities show approximate equality for large radii. This degree of complexity requires a more realistic approximation to the nuclear well to represent it adequately. Truncation of the harmonic oscillator wells was our choice. Truncation was made at radius 4.1 Fermis, with binding energy 8 Mev and coulomb potential at 4.1 Fermis about 7.4 Mev.

<sup>12</sup> WILETS, L.: Phys. Rev. **101**, 1805 (1956).

Oscillator well strengths were chosen.  $0.254/f^2$  for protons and  $0.275/f^2$  for neutrons, with the difference representing the coulomb effect.

Under these conditions effect (ii) by itself leads to the signs obtained by BOEHM and WAPSTRA for the mixing ratio in Sc and to the sign obtained by BOEHM for Mn\*.

The two body interaction used in the radial integral evaluation was first taken to be a delta function. It was felt, however, that the use of contact interactions probably exaggerates the effect of the difference between neutron and proton wavefunctions. To investigate the dependence of the effect on range of the interaction we considered the  $F^{(2)}$  component of a Gaussian interaction,  $V = V_0 \exp(-r_{12}^2/r_0^2)$  with Serber forces.

Radial integrals were calculated with the truncated well by expanding the factor  $\exp \pm 2r_1 r_2 / r_0^2$  which appears in the  $F^{(2)}$  integrand as a power series in  $(2r_1 r_2 / r_0^2)$  and evaluating the first four terms. This permitted easy numerical integration, which was carried out for two values of  $r_0$ , namely 2.7 F. and  $2.7/\sqrt{2}$  F. Both these and the contact interaction yielded differences of the order of two percent between like and unlike integrals. Diagonalization of the  $(d_{3/2})^4$  Gaussian-Serber matrices for various ranges with a two percent effect leads to the following magnitudes of  $\int 1$ :

Range:	Contact	$r_0 = r_n/\sqrt{2}$	$r_0 = r_n$
$ \int 1  \approx$	0.008	0.003	0.001

The trend of values is verified by noting that as  $r_0 \rightarrow \infty$ ,  $\int 1 \rightarrow 0$ . Thus the substitution of an interaction of considerable range may reduce the Fermi matrix element by a factor of perhaps 2 to 10, as compared to the value for a contact interaction, but leaves the sign unaffected. Dr. BOUCHIAT has found that the effect of the core electrostatic potential in Sc and Mn should not exceed  $|\int 1| = 0.001$ , which seems to favor the long range assumption for effect (ii). This would permit effect (ii) to make only a very minor contribution to the mixing ratio.

(iii) There may be a stronger attraction between unlike than between like particles, perhaps amounting to 1 to 3 % of the nuclear force. This would be an electromagnetic effect, but not of the coulomb type. The experimental evidence is based on comparison between  $n\bar{p}$  and  $p\bar{p}$  scattering data<sup>13</sup>, and on mass differences among members of  $T=1$  triplets<sup>14</sup>, e.g.,  $C^{14}N^{14}O^{14}$ . It should be pointed out, however, that this

\* The pure harmonic oscillator functions lead to signs which are uniformly opposite. The difference is due to sizeable contributions to  $\int 1$  in the region of large radii, presumably spurious in the case of pure harmonic oscillator functions.

<sup>13</sup> HULTHEN, L., and M. SUGAWARA: Handbuch der Physik, vol. 39, chap. I, edit. by S. FLÜGGE. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

<sup>14</sup> WILKINSON, D.: Phil. Mag., Ser. VIII 1, 1031 (1956).

deviation from charge independence has not yet been conclusively established. If really present it might in fact make the dominant contribution to  $\int 1$ .

The values for effect (iii) given in Table 2 are computed by assuming a 3% difference in the well strengths. The two body matrix elements of like and unlike particles are altered accordingly, and the calculation proceeds as with effect (ii). The relation between the well strength difference and  $\int 1$  is roughly linear, so results for other assumed magnitudes of  $nn - np$  or  $pp - np$  force difference may be readily extrapolated.

Table 2. Representative calculated values of  $\int 1$  and comparison with experiment\*

Experiment - $ \int \sigma $ (from $\int t$ values)		$y = \frac{C_V \int 1}{C_A \int \sigma}$	$\int 1$ (from experimental values of $\int \sigma$ and $y$ ) assuming $C_A = -1.1 C_V$
Sc <sup>44</sup>	-0.15 . .	-0.20 BOEHM and WAPSTRA	-0.027
Mn <sup>52</sup>	-0.12 . .	+0.15 BOEHM	+0.016
		-0.05 AMBLER, et al.	-0.0055

Calculation with  $5/2$  shell analog -  $(d_{5/2})^4$  Gaussian Serber interaction, range  $r_0 = r_n/1/2$

$\int \sigma$	$\int 1$ , (i)	effect: (ii)	(iii)	Total
$J = 2$ (Sc) $\left\{ \begin{array}{l} -0.25 \text{ } 7/2 \text{ shell} \\ -0.16 \text{ } 5/2 \text{ shell} \end{array} \right\}$	0	-0.0025	-0.0035	-0.0060
$J = 4$ (Mn) $\left\{ \begin{array}{l} -0.13 \text{ } 7/2 \text{ shell} \\ -0.22 \text{ } 5/2 \text{ shell} \end{array} \right\}$	-0.0045	+0.0031	-0.0047	-0.0061

We conclude that the sign of the mixing ratio is directly verified for Sc, but that the magnitude of  $\int 1$  indicated by our calculation is smaller than the empirical value by perhaps a factor of five. In Mn, effects (i), (ii) and (iii) together lead to the negative mixing ratio obtained by AMBLER, et al. Only by ignoring effects (i) and (iii) and maximizing effect (ii) could we obtain the positive sign of mixing ratio inferred from BOEHM's experiment on Mn. This procedure would appear to us to be rather questionable, despite the crudity of some of our estimates. We therefore conclude that our calculations favor the results of AMBLER, et al.

We wish to thank Dr. F. BOEHM and Dr. C. BOUCHIAT for helpful discussions. We are also very grateful to Dr. BOUCHIAT for communicating his results to us prior to publication.

\* The sign of  $\int \sigma$  has been chosen the same for calculation and experiment. The sign of  $\int 1$  then follows in both cases.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

## Über die Wahrscheinlichkeit der „Kanalbildung“ aus einer großen Elektronenlawine

Von

K. RICHTER

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Dezember 1959)

Investigations on avalanches of large carrier numbers ( $>10^8$ ) show the following characteristic features of the streamer mechanism, known as „Kanal-Aufbau“.

1. An avalanche can only start a streamer, if the carrier number of the avalanche has reached a certain critical value  $n_{\text{krit}}$ . Having surpassed  $n_{\text{krit}}$  the probability of this streamer formation increases monotonously with growing carrier number. The applied field  $E_0$  is kept constant.
2. The probability of streamer formation for a constant carrier number of the avalanche increases with the applied field. The critical carrier number can therefore be reduced by increasing the applied field.
3. As a consequence of this behaviour of individual avalanches the mean probability of an electron running through the gap to start a streamer increases if the mean value of amplification ( $e^{\alpha d}$ ) becomes higher or (what is in this case identical) the applied field is increased. There is a critical mean value of amplification, below which it is impossible to observe any streamer formation.
4. If the carrier number of an avalanche reaches  $n \cong 10^8$  a process comes into force which is characterized by an increase of ionisation.

### § 1. Einleitung und Prinzip der Messung

In I<sup>1</sup> wurde berichtet, daß eine Lawine sehr hoher Verstärkung ( $> 10^8$ ) eine rasche Stromsteigerung (Durchschlag) einleiten kann, ohne daß von der Kathode startende Sekundärlawinen zu beobachten sind. Die Stromsteigerung setzt mit starker Streuung nach etwa 20 bis 300 nsec ein. Die Deutung dieser Beobachtungen erfolgte im Bild des Kanalaufbaus, in dem angenommen wurde, daß in die nach Ablauf der Elektronen an der Anode verbleibende positive Ionenwolke weitere Elektronen einlaufen, die durch gasionisierende Strahlung in der Umgebung der Ionenwolke gebildet werden. Es muß hierbei vorausgesetzt werden, daß die Anregungswahrscheinlichkeit für die gasionisierende Strahlung durch die Feldaufteilung in der Nähe der Ionenwolke vergrößert wird. Durch eine Folge von solchen durch die gasionisierende Strahlung erzeugten Lawinen werden die Voraussetzungen für den Start eines zur Kathode laufenden Kanals (Plasmaschlauch) geschaffen,

<sup>1</sup> PFAUE, J., u. H. RAETHER: Z. Physik **153**, 523 (1959).

wie er in der Nebelkammer beobachtet wurde. In diesem erfolgte der Durchschlag. Der rasche Stromanstieg wurde daher als „Kanal“ bezeichnet.

Um weitere Einzelheiten über den Kanalmechanismus zu erfahren, wird im folgenden die Wahrscheinlichkeit dieser Kanalbildung genauer untersucht. (Es wird also nicht der zeitliche Verlauf der Kanalbildung beobachtet.) Der Meßvorgang ist folgender: Bei festgehaltener Spannung schwanken die Trägerzahlen der Lawinen um den (festen) Mittelwert der Lawinenverstärkung ( $e^{\alpha d}$ ). Es zeigt sich, daß es um so häufiger zur Bildung eines Kanals kommt, je größer die Trägerzahl dieser Lawine ist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Kanalbildung wird als Funktion der Trägerzahl und des angelegten Feldes, d.h. der Überspannung\*, gemessen und diskutiert. Das Meßverfahren verwendet die oszillographische Beobachtung von Einzellawinen bei integrierendem Eingang des Verstärkers. Nach dem Anstieg der Elektronenkomponente bildet sich die Ionenkomponente bei der verwendeten schnellen Zeitablenkung als Plateau aus, dessen Höhe der Trägerzahl  $n$  der Lawine\*\* proportional ist.

Zur Auswertung zählt man die Anzahl  $N_i$  der Lawinen, die in ein bestimmtes Trägerzahlintervall  $n_i - \frac{\Delta n}{2} \leq n \leq n_i + \frac{\Delta n}{2}$  fallen und außerdem die Zahl  $K_i$ , die angibt, wieviele von diesen  $N_i$  Lawinen einen Kanal verursacht haben. Die Quotienten  $K_i/N_i = p_i$  geben uns dann die Kanalwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Trägerzahl  $n_i$  in Form einer Stufenfunktion. Die Stufenfunktionen  $N_i$ ,  $K_i$  und  $p_i$  lassen sich durch mittlere stetige Kurven  $N(n)$ ,  $K(n)$  und  $p(n)$  ersetzen.

Wir definieren  $v(n)$  als Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron nach Durchlaufen der Entladungsstrecke eine Lawine von  $n$  Elektronen erzeugt und  $k(n)$  als Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron nach Durchlaufen der Entladungsstrecke eine Lawine von  $n$  Elektronen und einen Kanal erzeugt. Dann ist

$$v(n) = \frac{N(n)}{\int_0^{\infty} N(n) \, dn} \quad \text{und} \quad k(n) = \frac{K(n)}{\int_0^{\infty} N(n) \, dn}.$$

Der Normierungsfaktor  $N_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} N(n) \, dn$  läßt sich hinreichend genau bestimmen, ebenfalls die Gesamtzahl der Kanäle  $K_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} K(n) \, dn$ .

Damit kennen wir auch die Durchbruchwahrscheinlichkeit  $P_z = \frac{K_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}}}$  für eine gegebene Spannung, die die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Elektron nach Durchlaufen der Entladungsstrecke einen Kanal erzeugt.

\* Zur Definition der Überspannung s. S. 318.

\*\* Zur Berechnung der Trägerzahlen, vgl. Anhang.



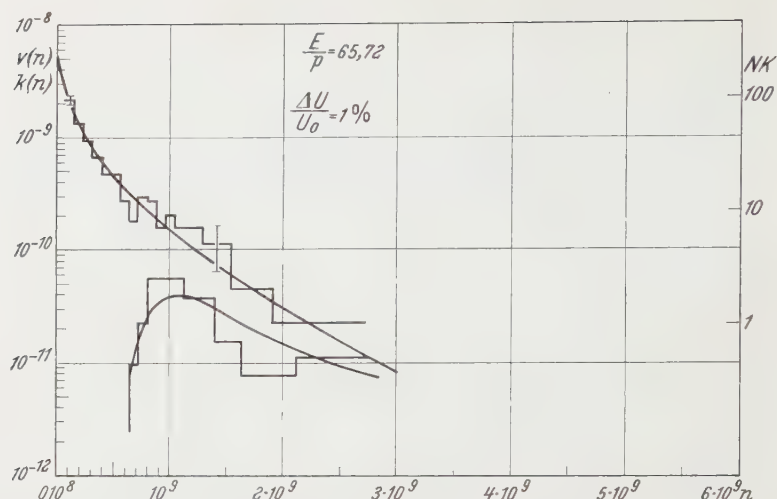


Fig. 1—6. Häufigkeitsverteilung der Lawinengröße  $v(n)$  und der Größe  $k(n)$  von Primärlawinen, die einen Kanal erzeugen. In Fig. 4 wurden die gemittelten Kurven der Fig. 1—3 zusammengefaßt. Parameter ist die Überspannung  $\Delta U/U_0$ .  $v(n)$  —,  $k(n)$  - - - - - . Äther,  $d=0,8$  cm,  $p=400$  Torr (Fig. 1—4), bzw.  $p=199$  Torr (Fig. 5—6). Der absolute statistische Fehler  $\pm \sqrt{N_i}$  wurde an einigen Stellen eingezeichnet

Fig. 1

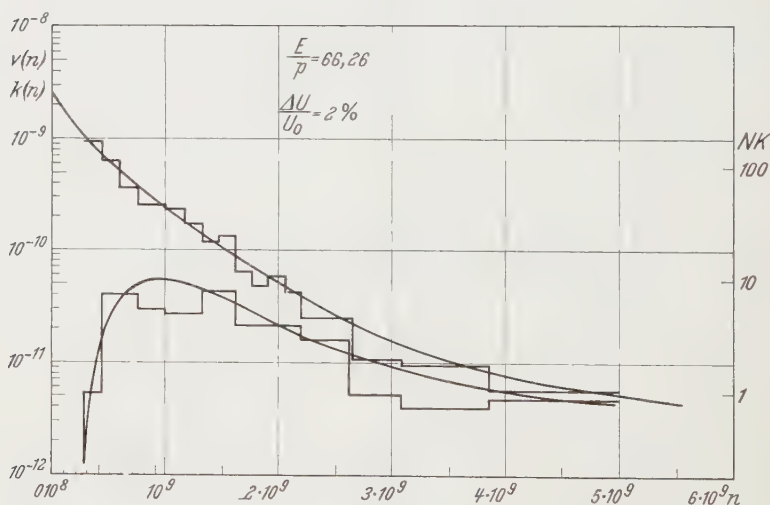


Fig. 2

## § 2. Ergebnisse der Messungen

Die Messungen wurden in Äther bei einem Abstand von  $d=0,8$  cm und Drucken von  $p \approx 200, 300$  und  $400$  Torr durchgeführt.

In Fig. 1 bis 3 ist als Beispiel eine Meßreihe bei  $p d = 320$  Torr · cm wiedergegeben und in Fig. 4 zusammengefaßt. Die Figuren zeigen in

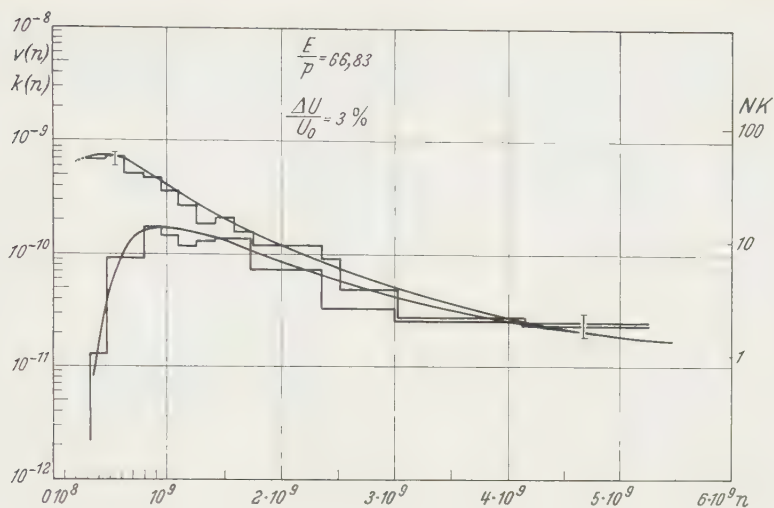


Fig. 3

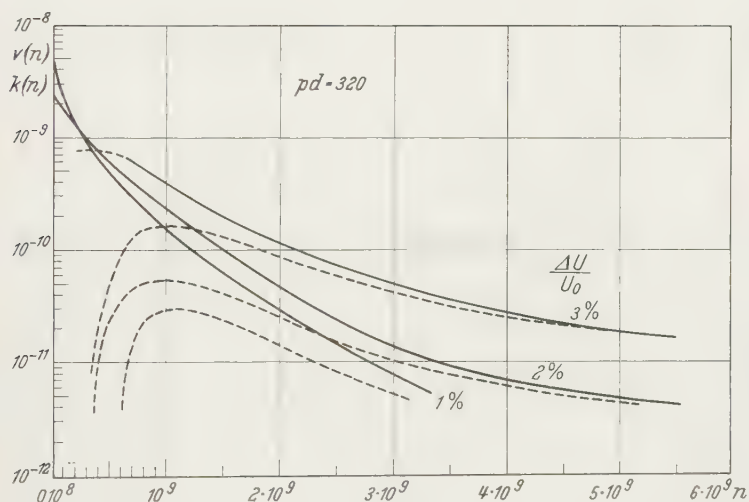


Fig. 4

halblogarithmischer Auftragsweise die Stufenfunktionen  $N_i$  und  $K_i$  (rechter Ordinatenmaßstab) bzw. die normierten \* Verteilungsfunktionen

\* Zur Bestimmung des Normierungsfaktors  $N_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} N(n) dn \approx \sum_i N_i \Delta n$  wurde die Stufenfunktion nach kleinen und großen Trägerzahlen extrapoliert und numerisch integriert. Abschätzungen zeigen, daß der Fehler des berechneten Wertes  $N_{\text{tot}}$  in der Größenordnung des statistischen Fehlers  $\pm \frac{1}{\sqrt{N_{\text{tot}}}} \lesssim 20\%$  lag. Dasselbe gilt für  $K_{\text{tot}}$ .

$v(n)$  und  $k(n)$  (linker Ordinatenmaßstab). Fig. 5 und 6 zeigen eine Meßreihe bei  $p d = 154 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ . Bei den anderen Meßreihen sind die Diagramme nicht grundsätzlich von den mitgeteilten verschieden.

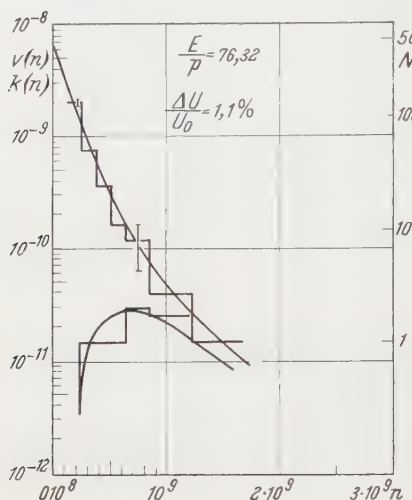


Fig. 5

Text s. Fig. 1

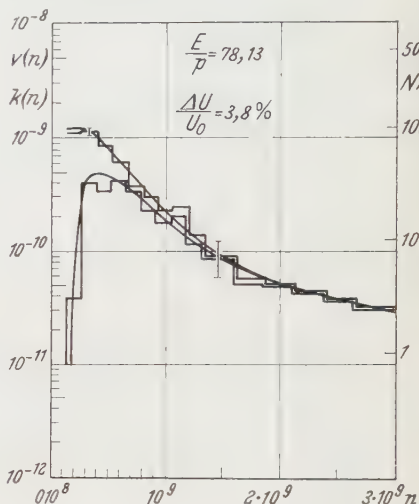


Fig. 6

## 2.1. Die Kanalwahrscheinlichkeit $p(n)$ in Abhängigkeit von der Lawinengröße $n$ und der Überspannung $\Delta U/U_0$

Die nach obigen Angaben berechneten Kanalwahrscheinlichkeiten  $p(n)$  zeigen Fig. 7a und b. Der Verlauf von  $k(n)$  zeigt, daß es eine minimale kritische Trägerzahl gibt, unterhalb der keine Kanäle auftreten, d.h.  $p(n) = 0$  für  $n < n_{\text{krit}}$ .

Überschreiten wir  $n_{\text{krit}}$ , so wächst  $p(n)$  mit steigender Trägerzahl monoton bis auf  $p(n) = 1$  an. (Die Häufigkeit der großen Lawinen geht mit abnehmender Spannung stark zurück. Für kleine Überspannungen bleibt daher selbst bei den größten von uns beobachteten Trägerzahlen  $k(n) < v(n)$  und damit nähert man sich weniger dem Werte  $p(n) = 1$ .)

Die kritische Trägerzahl nimmt mit steigender Überspannung ab, z.B. von  $n_{\text{krit}} = 5 \cdot 10^8$  bei 0,5% auf  $n_{\text{krit}} = 2 \cdot 10^8$  bei 2,2% Überspannung, vgl. Fig. 7b.

Für eine festgehaltene Trägerzahl  $n_{\text{const}} > n_{\text{krit}}$  nimmt die Kanalwahrscheinlichkeit  $p(n_{\text{const}})$  mit steigender Überspannung monoton zu.

Bemerkenswert ist, daß  $p(n)$  beim Übergang zu höherem Druck bei vergleichbaren Überspannungen flacher verläuft als bei kleinerem Druck.

Dieses Ergebnis über die Kanalwahrscheinlichkeit ist in Einklang mit den Vorstellungen über den Kanalaufbau: Es ist eine gewisse kritische Verstärkung der Lawine notwendig, damit die Felderhöhung in

der Umgebung der Ionenwolke ausreicht, den „Kanal“ zu starten<sup>2</sup>. Diese Feldaufteilung und damit auch die Kanalwahrscheinlichkeit wird bei fester Überspannung mit der Größe der Ionenwolke, d.h. mit der

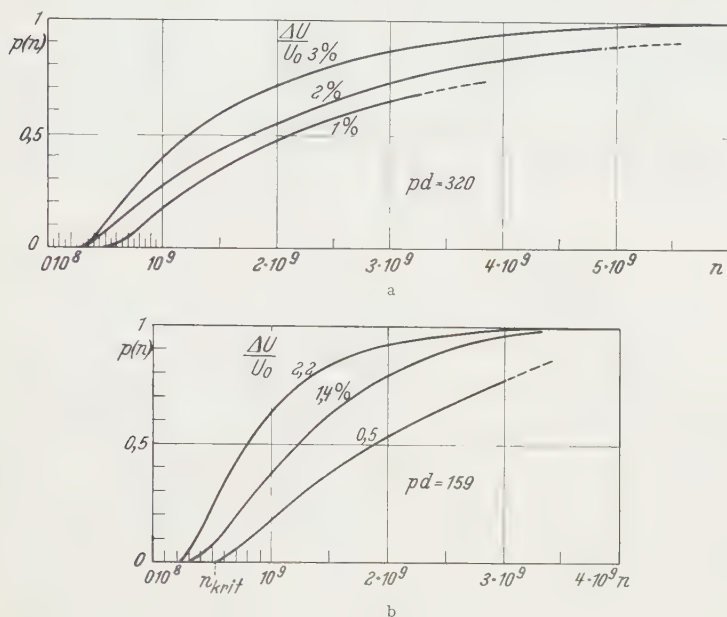


Fig. 7a u. b. Kanalwahrscheinlichkeit  $p(n)$  als Funktion der Trägerzahl  $n$  und der Überspannung  $\Delta U/U_0$ . a  $p = 400$  Torr. b  $p = 199$  Torr. (In a und b wurden wegen besserer Übersichtlichkeit nur die durch die Stufenfunktionen  $p_i = K_i/N_i$  gelegten mittleren Kurven eingetragen)

Trägerzahl der Lawine und bei fester Trägerzahl mit der Überspannung zunehmen. Aus demselben Grunde wird bei höherer Überspannung bereits eine kleinere kritische Trägerzahl genügen, um eine Kanalbildung zu ermöglichen.

Eine quantitative Beschreibung ist infolge der mathematischen Schwierigkeiten noch nicht möglich.

## 2.2. Die Durchbruchswahrscheinlichkeit $P_z$

Als unmittelbare Folgerung aus der beobachteten Abhängigkeit der Kanalwahrscheinlichkeit  $p(n)$  von Trägerzahl und Überspannung wird man erwarten, daß der Anteil der Kanäle an der Gesamtzahl der ablaufenden Lawinen  $P_z = K_{\text{tot}}/N_{\text{tot}}$  mit steigendem  $E/p$  und damit steigender mittlerer Lawinengröße  $\bar{n} = e^{\sigma d}$  ebenfalls anwächst:

<sup>2</sup> RAETHER, H.: Z. Physik **112**, 646 (1939). — Ergebn. exakt. Naturw. **22**, 73 (1949).

Die oben definierte Durchbruchswahrscheinlichkeit  $P_z = K_{\text{tot}}/N_{\text{tot}}$  zeigt in dem erfaßten Bereich  $0,01 \leq P_z \leq 0,5$  Fig. 8 und ergibt einen exponentiellen Anstieg mit steigendem  $E/p$ .

Zu jedem  $E/p$  läßt sich nun mittels der Funktion  $\alpha/p = f(E/p)$  das zugehörige  $\alpha d$  finden. Wegen der geringen Breite des innerhalb einer Meßreihe überstrichenen  $E/p$ -Bereiches ist  $\alpha d = f(E/p)$  eine nahezu lineare Funktion von  $E/p$ . Daher muß  $P_z = f(\alpha d)$  ebenfalls exponentiell mit  $\alpha d$  ansteigen, d. h.: In dem an gegebenen Bereich ist  $P_z$  der mittleren Trägerzahl  $\bar{n} = e^{\alpha d}$  direkt proportional.

In Fig. 8 wurde außerdem der Wert  $E_0/p$  eingetragen, der sich aus der statischen Durchbruchsspannung  $U_0$  berechnet. Diese statische Durchbruchsspannung  $U_0$  wurde dabei folgendermaßen bestimmt: An der Entladungsstrecke wurde eine genügend hohe Spannung eingestellt, so daß Durchschläge merklich auftraten. Wir verringerten jetzt schrittweise (jeweils  $\sim 15$  V) die Spannung und erhöhten zugleich die Einstrahlung, bis auch bei längerer Wartezeit (5 bis 10 min) kein Durchschlag mehr beobachtet werden konnte. Da beim Übergang zu kleinerer Spannung die mittlere Lawengröße abnimmt, war es zulässig, die Einstrahlung schrittweise zu erhöhen, ohne daß die Spannung an der

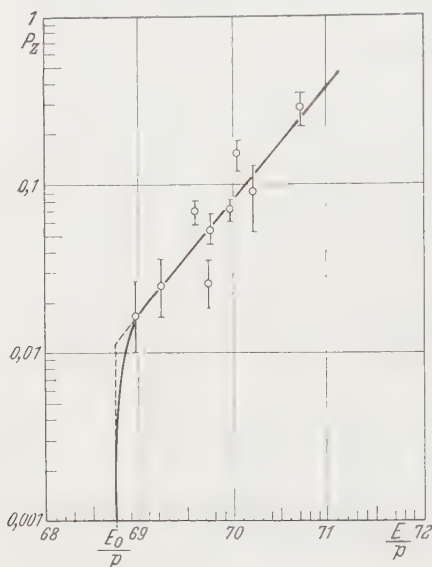


Fig. 8. Verlauf der Durchbruch(Kanal)wahrscheinlichkeit für ein an der Kathode startendes Elektron  $P_z = \frac{K_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}}}$  in Abhängigkeit von  $\frac{E}{p}$ .

Äther,  $d = 0,8$  cm,  $p = 297$  Torr. Als Fehler wurde  $\pm \left( \frac{1}{\sqrt{N_{\text{tot}}}} + \frac{1}{\sqrt{K_{\text{tot}}}} \right)$  eingetragen

Entladungsstrecke durch den Strom der ablaufenden Lawinen absank (s. S. 321). Da in der Wartezeit mindestens  $10^3$  Lawinen abliefen, ist die Durchschlagshäufigkeit  $P_z$  bei der so definierten statischen Durchbruchsspannung sicher kleiner als  $10^{-3}$  (vgl.  $E_0/p$  in Fig. 8).

Mit Kenntnis der statischen Durchbruchsspannung kennt man den Verlauf von  $P_z$  als Funktion der Überspannung  $\Delta U/U_0$ :

$$\ln P_z = C + A \left( \frac{E}{p} - \frac{E_0}{p} \right) = C + B \frac{\Delta U}{U_0}, \quad \left( B = A \cdot \frac{E_0}{p} \right)$$

für  $0,015 \leq P_z \leq 0,4$ ;  $C \cong 0,04$ ,  $B = 119 \pm 10\%$ .

Unterhalb  $P_z \cong 0,015$  geht  $P_z$  sehr schnell gegen Null.



Es ist bemerkenswert, daß auch bei den anderen Meßreihen ( $p = 199$  und 400 Torr) der Wert  $C$  und das Steigungsmaß  $B$  im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant sind.

Der starke Abfall von  $P_z$  für  $P_z < 0,015$  kann wahrscheinlich auf das schnelle Anwachsen der kritischen Trägerzahlen, die für das Einsetzen der Kanalbildung notwendig sind, bei abnehmendem  $E/p$  (vgl. Fig. 7 und 8) erklärt werden:

Mit zunehmendem  $n_{\text{krit}}$  wird die Wahrscheinlichkeit

$$V(n_{\text{krit}}) = \int_{n_{\text{krit}}}^{\infty} v(n) \, dn \cong e^{-n_{\text{krit}}/\bar{n}}$$

für das Auftreten von Lawinen mit Trägerzahlen  $n > n_{\text{krit}}$  stark zurückgehen und damit  $P_z$  rasch abnehmen.

Die kritische mittlere Gasverstärkung, die sich aus  $E_0/p$  ergibt, und die überschritten werden muß, um eine Kanalbildung mit meßbarer Wahrscheinlichkeit zu ermöglichen, liegt für den betrachteten Abstand  $d = 0,8$  cm unabhängig vom Druck bei  $\bar{n} = \exp 17,5 - 18,5 = 5 \cdot 10^7 - 10^8$ . Dieser Wert steht mit dem in der Nebelkammer beobachteten Wert der kritischen Verstärkung von  $\alpha d \cong 20$  sowie mit der aus theoretischen Abschätzungen erhaltenen Beziehungen  $(\alpha d)_{\text{krit}} \cong 17,7$  in Einklang<sup>2</sup>.

### 2.3. Die Häufigkeitsverteilung der Lawinengröße $v(n)$

Die Verteilungen  $v(n)$  (vgl. Fig. 1 bis 6) zeigen für Trägerzahlen  $n \geq 10^8$  eine charakteristische Abweichung von den normalen Verteilungsgeraden in dem Durchhang der Kurven, der offenbar besagt, daß die extrem großen Lawinen häufiger auftreten, als es dem normalen Verteilungsgesetz entspricht.

Im Gegensatz zu den „konvexen“ Verteilungskurven (für  $10^6 \leq n \leq 10^8$ )<sup>3</sup>, die sich durch die Wirkung der Raumladungsbremmung mit einer Verminderung der Ionisierung erklären lassen<sup>4,5</sup>, weist die „konkave“ Form der von uns beobachteten Verteilungskurven auf das Wirksamwerden einer zusätzlichen Ionisierung bei diesen großen Trägerzahlen hin. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt durch einen Prozeß verursacht wird, der mit dem Beginn der Kanalbildung zusammenhängt (gasionisierende Strahlung?), da das Auftreten von Kanälen erst bei diesen Trägerzahlen beobachtet wird.

<sup>3</sup> SCHLUMBOHM, H.: Z. Physik **140**, 221 (1955).

<sup>4</sup> FROMMHOLD, L.: Z. Physik **156**, 144 (1959).

<sup>5</sup> RICHTER, K.: Z. Physik **157**, 130 (1959).

## Anhang

## 1. Apparatur (hierzu Fig. 9)

Der Aufbau der Apparatur wird bereits an anderer Stelle<sup>6</sup> ausführlich beschrieben, desgleichen die Bestimmung der Trägerzahl  $n$  aus der Lawinenimpulsspannung. Wir können uns daher auf die Beschreibung einiger Ergänzungen beschränken, die durch die erhöhten Anforderungen an die Konstanzhaltung der Versuchsbedingungen und die Meßgenauigkeit notwendig wurden:

a) *Druck- und Abstandsmessung.* Die Druckmessung erfolgte mittels Quecksilbermanometer mit Spiegelskala. Alle Druckangaben sind auf 20° C reduziert. Die Temperatur in der Umgebung des Rezipienten wurde mittels einer Klimaanlage auf  $\pm 0,2^\circ \text{C}$  konstant gehalten. Damit konnten die Druckschwankungen unter  $\pm 0,3$  Torr gehalten werden.

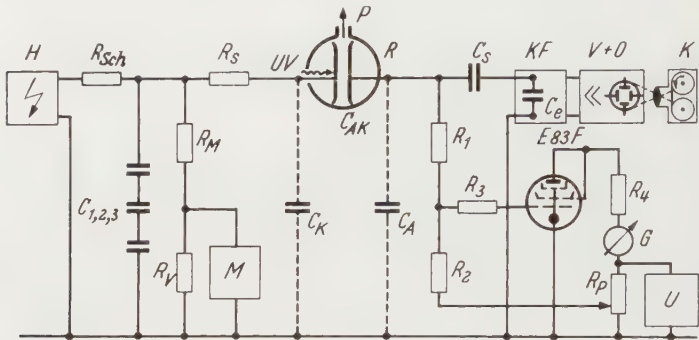


Fig. 9. Versuchsaufbau (schematisch): (links vom Rezipienten R: Hochspannungsgerät H mit Meßeinrichtung  $M$ ,  $R_M$ ,  $R_V$  und Siebung  $C_{1,2,3}$ ,  $R_{Sch}$ ,  $R_S$ . Rechts vom R: Kathodenfolger KF, der über eine Streukapazität  $C_S$  an die Anode der Entladungsstrecke angekoppelt ist; Verstärker und Oszillograph  $V+0$  und Registrierkamera K. Rechts unten: Spannungskontrollgerät s. Text.  $C_K$  und  $C_A$  sind die Schaltkapazitäten von Kathode und Anode)

Der Fehler in den Druckangaben liegt also in dem verwendeten Druckbereich 200 bis 400 Torr zwischen  $\pm 0,05$  und  $\pm 0,15\%$ .

Der Abstand  $d = 0,8$  cm ist bis auf einen Fehler von  $\pm 0,75\%$  meßbar. Innerhalb einer Meßreihe ist der Abstand konstant.

b) *Spannungsmessung.* Die Messung der Hochspannung erfolgte mittels Meßwiderstand  $R_M$  und technischem Kompensator  $M$  mit Spiegelgalvanometer. Die Ablesegenauigkeit beträgt  $1,3 \cdot 10^{-4}$ . Der Meßwiderstandswert ist bis auf  $\pm 2,5 \cdot 10^{-4}$  bekannt.

Zur Erzielung einer großen Aufladezeitkonstante liegt die Anode der Entladungsstrecke über  $R_1 + R_2 = 2 \cdot 10^{10} \Omega$  an Erde. Kriechströme und Gleitentladungen entlang der Glasoberfläche des Rezipienten können das Potential der Anode auf beträchtliche negative Werte absenken und die Spannungsmessung verfälschen.

Zur Kontrolle dieser Effekte wurde das in Fig. 9 rechts unten eingezeichnete Strommeßgerät eingeschaltet. Die einem stabilisierten Netzgerät  $U$  entnommene Spannung ist so hoch gewählt, daß durch das Mikroamperemeter  $G$  100  $\mu\text{Amp}$  (Endausschlag) fließen. Ein negatives Potential der Anode läßt den Strom durch

<sup>6</sup> PFAUE, J.: Z. Physik (in Vorbereitung).

die Röhre E 83 F und an G zurückgehen. Das als Spannungsteiler geschaltete Potentiometer  $R_P$  liefert eine Gegenspannung, mit der sich das Potential der Anode wieder auf den Wert Null anheben läßt.

Gleitentladungen mit starken Spannungsabsenkungen an der Entladungsstrecke wurden durch Trocknung der im Abschirmgehäuse des Rezipienten eingeschlossenen Luft mittels Phosphorpentoxyd beseitigt. Die durch den Lawinenstrom hervorgerufene mittlere Spannungsabsenkung wurde durch Drosselung der Einstrahlung im Mittel unter 5 V gehalten und mit der Gegenspannung kompensiert.

Insgesamt dürften also die Spannungswerte bis auf  $\pm 10$  V bekannt sein.

Die angegebenen  $E/p$ -Werte werden also innerhalb einer Meßreihe um weniger als  $\pm 0,2\%$  schwanken. Sie können zusätzlich um einen gemeinsamen Faktor  $\pm 1,0075$  falsch sein, der auf die Unkenntnis des genauen Abstandswertes zurückzuführen ist (s. oben).

## 2. Das Verhalten des verwendeten Dampfes (*Äther*) bei Belastung durch Durchschläge

Die untere Grenze des Druckbereiches mußte mit  $p \cong 200$  Torr so hoch gewählt werden, damit auch bei starker Belastung der Dampffüllung durch Durchschläge kein Instabilwerden des Entladungsvorganges eintreten konnte. (Bei kleinen Drucken von 50 bis 100 Torr nahm die Durchschlagsfrequenz infolge Zersetzung der Dampffüllung bis zum Zusammenbruch der Spannung an der Entladungsstrecke ständig zu.) Aus demselben Grunde wurde die Aufladezeitkonstante mit der das Potential der Anode nach Durchschlägen auf den Wert Null zurückgeht, auf 0,1 sec bemessen. In dieser Zeit ist jede Aktivierung des Dampfes hinreichend abgeklungen. Diese Maßnahme begrenzt jedoch die Lawinenfolgefrequenz. Um zu vermeiden, daß Lawinen in dem von Durchschlägen oder großen Lawinen geschwächten Feld starten, wurde im Mittel nur eine Lawine pro sec ausgelöst.

Die gemessenen Verteilungen  $v(n)$  und  $k(n)$  zeigen keine Abhängigkeit von der Zahl der bereits erfolgten Durchschläge. Auch bei übermäßig hoher Belastung einer neuen Füllung vor der Messung durch ( $\sim 1000$ ) Durchschläge, läßt sich innerhalb der möglichen Fehlergrenzen keine Abweichung der Verteilungen von denen feststellen, die ohne vorherige Belastung unter denselben Bedingungen gewonnen wurden.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. RAETHER angefertigt. Die DFG hat in dankenswerter Weise die Untersuchungen unterstützt. Ich habe der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium zur Durchführung meines Studiums zu danken.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Zum Vielkörperproblem eines Fermionensystems. I

Von

WOLFGANG WILD

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 17. Dezember 1959)

The many-body problem of a Fermion-system interacting by means of a separable potential, which is not restricted to act only between opposite momenta, is investigated using the Klein-Prange formalism. We apply the ladder approximation including hole-hole scattering and self-energy terms. It is shown, that even if singularities of the Gottfried type are present, the problem may be treated in a fully consistent way. For weak coupling the connection with the theory of superconductivity and recent results of PRANGE is established. The integral equation for the two point function contains terms, which may be neglected in the weak coupling limit, whose influence for the strong coupling case however has not yet been investigated.

### 1. Einleitung

In den letzten Jahren ist in der Theorie von Fermionensystemen eine interessante Entdeckung gemacht worden. Man hat erkannt, daß die Bethe-Goldstone-Gleichung<sup>1</sup> eines unendlich ausgedehnten Mediums neben den bisher betrachteten nichtnormierbaren Lösungen, die sich außerhalb der sog. „healing distance“ wie ein antisymmetrisiertes Produkt von ebenen Wellen verhalten, noch normierbare Lösungen besitzt, die so etwas wie gebundene Zustände darstellen<sup>2</sup>. Diese Lösungen treten für rein attraktive Potentiale immer auf, für rein abstoßende niemals. Für gemischt anziehende und abstoßende Potentiale (Potentiale mit „hard-core“) hängt die Existenz der erwähnten Lösungen von den detaillierten Eigenschaften der Wechselwirkung ab. Nach vorläufigen Rechnungen scheinen die mit dem Experiment verträglichen Kernpotentiale stets solche normierbaren Lösungen zuzulassen<sup>3</sup>. Zwar beziehen sich alle Beweise für die Existenz dieser singulären Lösungen auf ein unendlich ausgedehntes Medium, doch deutet nichts darauf hin, daß nicht auch für endliche Systeme solche Zustände auftreten können.

Die Bedeutung dieser Erscheinung ist umstritten. Nach der Meinung einiger Autoren wirft die Existenz der singulären Lösungen Zweifel an

<sup>1</sup> BETHE, H. A., u. J. GOLDSTONE: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **238**, 551 (1957).

<sup>2</sup> GOTTFRIED, K.: An Inconsistency in the Perturbation Theory of the real Fermi gas. (Vorabdruck.) — LÜDERS, G.: Z. Naturforsch. **14a**, 1 (1959).

<sup>3</sup> BREINIG, W.: Z. Physik **156**, 525 (1959).

der inneren Konsistenz des Brueckner-Verfahrens bei Anwendung auf anziehende Systeme auf. Andererseits wird behauptet, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem Phänomen der Supraleitung und den besprochenen Singularitäten besteht. Es ist aber bisher nicht gelungen, die Supraleitung aus der Bethe-Goldstone-Gleichung und damit aus den Gleichungen eines Fermionensystems mit fester Teilchenzahl zu begründen<sup>4</sup>. Am nächsten kommt diesem Ziel GORKOV, der die Supraleitungserscheinungen aus einem Näherungsansatz für die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung, welche bei ihm an die Stelle der Bethe-Goldstone-Gleichung tritt, ableitet<sup>5</sup>. Jedoch wird nicht gezeigt, daß sein Ansatz wirklich eine brauchbare Näherungslösung seiner Ausgangsgleichung ist.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir versuchen durch Verwendung einer der Feldtheorie entlehnten Methode<sup>6</sup>, die kürzlich von einigen Autoren entwickelt wurde, ein Fermionensystem mit separablem Wechselwirkungspotential möglichst exakt zu behandeln. Unser Hauptaugenmerk wollen wir dabei auf die Untersuchung der singulären Lösungen richten.

In allerjüngster Zeit ist von PRANGE<sup>7</sup> mit derselben Methode und derselben Zielsetzung ein Fermionenmodell behandelt worden, bei dem nur Teilchen mit entgegengesetztem Impuls mittels eines separablen Potentials wechselwirken. Die vorliegende Arbeit, die im wesentlichen unabhängig von PRANGE entstanden ist, weist starke Parallelen zu dessen Überlegungen auf, worauf wir im einzelnen noch hinweisen werden. Das von uns diskutierte System ist natürlich erheblich realistischer, was wir jedoch mit etwas größerem Aufwand erkaufen müssen.

Abschnitt 2 bringt eine Zusammenstellung der Grundlagen des benutzten Verfahrens. In Abschnitt 3 gehen wir zur Leiternäherung über — wobei wir Selbstenergieterme und Lochleitern einschließen — und machen Gebrauch von der Separabilität des Potentials. Abschnitt 4 enthält eine Diskussion der Randbedingungen, die für den Grundzustand zu stellen sind. Im folgenden Kapitel 5 geben wir eine allgemeine und strenge Diskussion der verbleibenden nichtlinearen Integralgleichungen, für die wir in Abschnitt 6 eine explizite Näherungslösung angeben. Das letzte Kapitel bringt eine Diskussion der Resultate.

<sup>4</sup> BOGOLIUBOV, N. N., V. V. TOLMACHOV u. D. V. SIRKOV: Fortschr. Phys. **6**, 605 (1958); dort auch weitere Literatur zur Supraleitungstheorie.

<sup>5</sup> GORKOV, L. P.: Sov. Phys. JETP **7**, 505 (1958).

<sup>6</sup> GALITSKII, V. M., u. A. B. MIGDAL: Sov. Phys. JETP **7**, 96 (1958). — MARTIN, P., u. J. SCHWINGER: Bull. Amer. Phys. Soc. II **3**, 202 (1958). — KLEIN, A., u. R. PRANGE: Phys. Rev. **112**, 994, 1008 (1958).

<sup>7</sup> PRANGE, R.: Preprint (University of Pennsylvania).



## 2. Die Methode der Greenschen Funktionen zur Lösung des Vielkörperproblems

Wir betrachten ein nichtrelativistisches System, das aus einer einzigen Sorte von Fermionen, z.B. Nukleonen oder Elektronen, aufgebaut ist. Diese Fermionen können sich aber noch durch Spin- und eventuell Ladungsspineinstellung unterscheiden. Die Wechselwirkung soll allein durch Zweikörperkräfte vermittelt werden, das Wechselwirkungspotential darf aber nichtlokal sein.

Der Hamilton-Operator eines solchen Systems hat die Form:

$$H = - \frac{1}{2m} \sum_{\lambda} \int d^3 \vec{x} \, \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{x}, t) \nabla^2 \psi_{\lambda}(\vec{x}, t) + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1}{2} g \sum_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ \lambda'_1 \lambda'_2}} \int d^3 \vec{x}_1 d^3 \vec{x}_2 d^3 \vec{x}'_1 d^3 \vec{x}'_2 \, \psi_{\lambda'_2}^{\dagger}(\vec{x}'_2, t) \psi_{\lambda'_1}^{\dagger}(\vec{x}'_1, t) \times \\ &\times v(\vec{x}'_1 \lambda'_1, \vec{x}'_2 \lambda'_2; \vec{x}_1 \lambda_1, \vec{x}_2 \lambda_2) \psi_{\lambda_1}(\vec{x}_1, t) \psi_{\lambda_2}(\vec{x}_2, t) \quad (\hbar = 1). \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $m$  die Teilchenmasse,  $\lambda$  ein Index, der die  $z$ -Komponente von Spin und eventuell Ladungsspin charakterisiert. Die Potentialfunktion haben wir aufgespalten in einen Kopplungsparameter  $g$ , der die Stärke der Wechselwirkung charakterisieren soll und eine geeignet normierte Funktion  $v$ , die die analytische Abhängigkeit von den Koordinaten enthält. Die Größen  $\psi$  und  $\psi^{\dagger}$  sind Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren im Heisenberg-Bild und genügen den üblichen Vertauschungsrelationen:

$$\left. \begin{aligned} &[\psi_{\lambda}(\vec{x}, t), \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{x}', t)]_{+} = \delta_{\lambda \lambda'} \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \\ &[\psi_{\lambda}(\vec{x}, t), \psi_{\lambda'}(\vec{x}', t)]_{+} = [\psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{x}, t), \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{x}', t)]_{+} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

Der Hamilton-Operator ist selbstverständlich mit den Operatoren von Teilchenzahl und Gesamtimpuls vertauschbar, da  $v$  nicht vom Schwerpunkt abhängen soll.

Für die Potentialfunktionen werden wir später speziell annehmen

$$\left. \begin{aligned} &v(\vec{x}'_1 \lambda'_1, \vec{x}'_2 \lambda'_2; \vec{x}_1 \lambda_1, \vec{x}_2 \lambda_2) \\ &= \delta^3(\vec{x}'_1 + \vec{x}'_2 - \vec{x}_1 - \vec{x}_2) \delta_{\lambda_1 \lambda'_1} \delta_{\lambda_2 \lambda'_2} \cdot v(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) v(|\vec{x}'_1 - \vec{x}'_2|) \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

mit einer reellen Funktion  $v(|r|)$ . Wir diskutieren also ein spin- und ladungsunabhängiges nichtlokales, aber separables Potential.

Ein separables Potential ist mit einigem Erfolg in der Kernphysik von YAMAGUCHI<sup>8</sup> verwendet worden. Neuerdings hat LOMON<sup>9</sup> ein recht befriedigendes separables Potential für die Kernphysik vorgeschlagen.

<sup>8</sup> YAMAGUCHI, Y.: Phys. Rev. **95**, 1628, 1635 (1954).

<sup>9</sup> LOMON, E.: Proceedings of the London Conference on the Few Nucleon Problem. London: Pergamon Press (im Erscheinen).

Wir glauben, daß die qualitativen Eigenschaften einer kurzreichweitigen Wechselwirkung von einem separablen Potential vom Typ (2.3) annehmbar reproduziert werden\*.

Im übrigen stehen wir auf dem Standpunkt, daß es für das Verständnis des Vielkörperproblems wichtiger ist, ein nicht unvernünftiges, aber möglichst einfaches Modell so genau als möglich zu behandeln, als mit vielparametrischen, sog. realistischen Potentialen grobe Näherungen durchzurechnen.

Im folgenden bezeichnen wir mit  $|N\rangle$  den Hilbert-Raum-Vektor eines Zustandes, der durch eine Teilchenzahl  $N$ , Energie  $E_N$ , Gesamtimpuls  $\vec{p}_N$  und eventuell weitere Parameter  $\alpha_N$  charakterisiert sein möge. Es geht uns um die Berechnung von Erwartungswerten bezüglich dieses herausgegriffenen Zustandes  $|N\rangle$ .

Wir führen nun mit KLEIN und PRANGE<sup>4</sup> Greensche Funktionen ein:

$$\left. \begin{aligned} G(x\lambda; x'\lambda') &= i\langle N| T\{\psi_\lambda(x)\psi_\lambda^\dagger(x')\}|N\rangle \\ G(x_1\lambda_1, x_2\lambda_2; x'_1\lambda'_1, x'_2\lambda'_2) &= i^2\langle N| T\{\psi_{\lambda_1}(x_1)\psi_{\lambda_2}(x_2)\psi_{\lambda'_2}^\dagger(x'_2)\psi_{\lambda'_1}^\dagger(x'_1)\}|N\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $x = (\vec{x}, t)$  und  $T$  das Wicksche Zeitordnungssymbol<sup>10</sup>. Diese Greenschen Funktionen genügen zur Berechnung aller Erwartungswerte von Ein- und Zweiteilchenoperatoren bezüglich des gewählten Zustandes  $|N\rangle$ . Unser Problem ist bis auf Integrationen gelöst, wenn wir diese Greenschen Funktionen kennen.

Aus den Bewegungsgleichungen der Heisenberg-Operatoren

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_\lambda(\vec{x}, t) = [\psi_\lambda(\vec{x}, t), H]_- \quad (2.5)$$

folgt

$$\left. \begin{aligned} &\left(-i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2m}\nabla_x^2\right)G(x\lambda; x'\lambda') \\ &= \delta_{\lambda\lambda'}\delta^4(x-x')\langle N|N\rangle - ig\sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda'_1} \int d^4x_1 d^4x_2 d^4x'_1 \times \\ &\quad \times v(x'_1\lambda'_1, x\lambda; x_1\lambda_1, x_2\lambda_2) \cdot G(x_1\lambda_1, x_2\lambda_2; x'_1\lambda'_1, x'\lambda'), \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

wobei wir

$$\left. \begin{aligned} &v(x_1\lambda_1, x_2\lambda_2; x'_1\lambda'_1, x'_2\lambda'_2) \\ &= \delta(t_1 - t_2)\delta(t_2 - t'_2)\delta(t_1 - t'_1) \cdot v(\vec{x}_1\lambda_1, \vec{x}_2\lambda_2; \vec{x}'_1\lambda'_1, \vec{x}'_2\lambda'_2) \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

gesetzt haben. (2.6) folgt nur aus den Operatoreigenschaften von  $\psi$  und ist unabhängig vom gewählten Zustand  $|N\rangle$ . (2.6) enthält also noch alle Lösungen zu beliebigen Zuständen  $|N'\rangle$ .

\* Der Hauptnachteil des separablen Potentials ist der, daß nur in relativen  $s$ -Zuständen die Wechselwirkung nicht verschwindet. Die uns interessierenden Probleme treten aber auch für derartige Wechselwirkungen schon auf.

<sup>10</sup> WICK, G.C.: Phys. Rev. **80**, 268 (1950).

Etwas langwieriger ist die Ableitung der Gleichung für die Vierpunktfunktion<sup>11</sup>. Man erhält:

$$\begin{aligned} \langle N|N \rangle \cdot G(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2) \\ = G(x_1 \lambda_1; x'_1 \lambda'_1) G(x_2 \lambda_2; x'_2 \lambda'_2) - G(x_1 \lambda_1; x'_2 \lambda'_2) G(x_2 \lambda_2; x'_1 \lambda'_1) + \\ + \sum_{\substack{\mu_1 \mu_2 \\ \mu'_1 \mu'_2}} \int d^4 y_1 d^4 y_2 d^4 z_1 d^4 z_2 G(x_1 \lambda_1; y_1 \mu_1) G(x_2 \lambda_2; y_2 \mu_2) \times \\ \times I(y_1 \mu_1, y_2 \mu_2; z_1 \mu'_1, z_2 \mu'_2) \cdot G(z_1 \mu'_1, z_2 \mu'_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Im folgenden wollen wir den Hilbert-Raumvektor auf 1 normiert voraussetzen.

$$\langle N|N \rangle = 1.$$

Die Wechselwirkungsfunktion  $I$  ist dabei entweder in geschlossener Form implizit durch eine Variationsableitung gegeben oder aber explizit durch eine störungstheoretische Reihe. Das niedrigste Glied dieser Reihe ist  $igv$ . Auch (2.8) gilt für alle Zustände  $|N\rangle$  und folgt allein aus den Operatoreigenschaften der Heisenberg-Operatoren.

### 3. Übergang zur Leiternäherung und Ausnutzung der Translationsinvarianz

In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns darauf beschränken, die einfachste Näherung für die Wechselwirkungsfunktion  $I$  in (2.8) zu diskutieren. Wir ersetzen also  $I$  durch  $igv$ . Bezüglich der Relation dieser Leiternäherung zu den älteren Verfahren wie Brueckner-Theorie<sup>12</sup>, Bethe-Salpeter-Gleichung und zur Störungstheorie verweisen wir auf KLEIN und PRANGE<sup>6</sup>. Wir wollen auch die Argumente, die nahelegen, daß die Leiternäherung für die physikalisch interessanten Fälle (Kernmaterie, Elektronengas) gut ist<sup>13</sup>, hier nicht kritisch beleuchten, da dies in einem zweiten Teil ausführlich geschehen soll. In diesem ersten Teil geht es uns nur darum, die Konsequenzen dieser Leiternäherung zu entwickeln.

An Stelle der Vierpunktfunktion arbeiten wir mit der  $K$ -Matrix, die definiert ist durch die Beziehung:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu_1 \mu_2} \int d^4 y_1 d^4 y_2 K(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; y_1 \mu_1, y_2 \mu_2) \times \\ \times [G(y_1 \mu_1; x'_1 \lambda'_1) G(y_2 \mu_2; x'_2 \lambda'_2) - G(y_1 \mu_1; x'_2 \lambda'_2) G(y_2 \mu_2; x'_1 \lambda'_1)] \\ = ig \sum_{\mu_1 \mu_2} \int d^4 y_1 d^4 y_2 v(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; y_1 \mu_1, y_2 \mu_2) \times \\ \times G(y_1 \mu_1, y_2 \mu_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2). \end{aligned} \quad (3.1)$$

<sup>11</sup> GELL-MAN, M., u. F. LOW: Phys. Rev. **84**, 350 (1951).

<sup>12</sup> BRUECKNER, K., J. L. GAMMEL u. H. WEITZNER: Phys. Rev. **110**, 431 (1958); dort auch weitere Literatur zur Brueckner-Theorie.

<sup>13</sup> GOMEZ, L. C., J. D. WALECKA u. V. F. WEISSKOPF: Ann. Phys. **3**, 241 (1958).

In der Leiternäherung folgt aus (2.6) und (2.8):

$$\left. \begin{aligned} & \left( -i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2m} \Delta_x^2 \right) G(x\lambda; x'\lambda') \\ &= \delta_{\lambda\lambda'} \delta^4(x-x') - \sum_{\lambda'_1 \mu_1 \mu_2} \int d^4 x'_1 d^4 y_1 d^4 y_2 \times \\ & \quad \times [K(x'_1 \lambda'_1, x\lambda; y_1 \mu_1, y_2 \mu_2) - K(x'_1 \lambda'_1, x\lambda; y_2 \mu_2, y_1 \mu_1)] \times \\ & \quad \times G(y_1 \mu_1; x'_1 \lambda'_1) G(y_2 \mu_2; x'\lambda'), \end{aligned} \right\} (3.2)$$

$$\left. \begin{aligned} & K(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2) \\ &= i g v(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2) + i g \sum_{\substack{\mu_1 \mu_2 \\ \mu'_1 \mu'_2}} \int d^4 y_1 d^4 y_2 d^4 z_1 d^4 z_2 \times \\ & \quad \times v(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; y_1 \mu_1, y_2 \mu_2) G(y_1 \mu_1, z_1 \mu'_1) G(y_2 \mu_2; z_2 \mu'_2) \times \\ & \quad \times K(z_1 \mu'_1, z_2 \mu'_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2). \end{aligned} \right\} (3.3)$$

Im Fall einer spin- und ladungsunabhängigen Wechselwirkung

$$v(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2) = \delta_{\lambda_1 \lambda'_1} \delta_{\lambda_2 \lambda'_2} v(x_1 x_2; x'_1 x'_2) \quad (3.4)$$

gilt

$$G(x\lambda; x'\lambda') = \delta_{\lambda\lambda'} G(x; x')$$

$$K(x_1 \lambda_1, x_2 \lambda_2; x'_1 \lambda'_1, x'_2 \lambda'_2) = \delta_{\lambda_1 \lambda'_1} \delta_{\lambda_2 \lambda'_2} K(x_1 x_2; x'_1 x'_2) \quad (3.5)$$

und (3.2) und (3.3) vereinfacht sich zu

$$\left. \begin{aligned} & \left( -i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2m} \nabla_x^2 \right) G(x; x') \\ &= \delta^4(x-x') - \int d^4 x'_1 d^4 y_1 d^4 y_2 \times \\ & \quad \times [(s+1) K(x'_1 x; y_1 y_2) - K(x'_1 x; y_2 y_1)] G(y_1; x'_1) G(y_2; x'), \end{aligned} \right\} (3.6)$$

$$\left. \begin{aligned} & K(x_1 x_2; x'_1 x'_2) \\ &= i g v(x_1 x_2; x'_1 x'_2) + i g \int d^4 y_1 d^4 y_2 d^4 z_1 d^4 z_2 v(x_1 x_2; y_1 y_2) \times \\ & \quad \times G(y_1; z_1) G(y_2; z_2) K(z_1 z_2; x'_1 x'_2). \end{aligned} \right\} (3.7)$$

Dabei ist  $s=3$  für Nukleonen-,  $s=1$  für Elektronensysteme\*.

Wir drücken nunmehr  $G$ ,  $v$  und  $K$  durch ihre Fourier-Transformierte aus:

$$\left. \begin{aligned} & G(x; x') = \int d^4 p d^4 p' e^{i(p x - p' x')} \tilde{G}(p; p') \\ & v(x_1 x_2; x'_1 x'_2) = \int d^4 p_1 d^4 p_2 d^4 p'_1 d^4 p'_2 \times \\ & \quad \times e^{i(p_1 x_1 + p_2 x_2 - p'_1 x'_1 - p'_2 x'_2)} \tilde{v}(p_1 p_2; p'_1 p'_2) \\ & K(x_1 x_2; x'_1 x'_2) = \int d^4 p_1 d^4 p_2 d^4 p'_1 d^4 p'_2 \times \\ & \quad \times e^{i(p_1 x_1 + p_2 x_2 - p'_1 x'_1 - p'_2 x'_2)} \tilde{K}(p_1 p_2; p'_1 p'_2), \end{aligned} \right\} (3.8)$$

wobei

$$p x = \vec{p} \vec{x} - p_0 t$$

bedeutet.

\* Wir haben dabei angenommen, daß für den herausgegriffenen Zustand  $|N\rangle$  die Größe  $\frac{N}{S+1}$  eine ganze Zahl ist. In diesem Fall kann der Index  $\lambda$  bei  $G(x; x')$  und  $K(x_1 x_2; x'_1 x'_2)$  weggelassen werden.

Wir nützen jetzt die Translationsinvarianz aus. Wenn  $|N\rangle$  ein Eigenzustand zu Gesamtenergie und Gesamtimpuls ist, so hängt  $G(x; x')$  nur von der Differenz  $x - x'$  ab und für die Fourier-Transformierte gilt:

$$\tilde{G}(p; p') = G(p) \delta^4(p - p'). \quad (3.9)$$

Entsprechend folgt:

$$\tilde{K}(p_1 p_2; p'_1 p'_2) = K(p_1 p_2; p'_1 p_1 + p_2 - p'_1) \delta^4(p_1 + p_2 - p'_1 - p'_2)$$

$$\tilde{v}(p_1 p_2; p'_1 p'_2) = v(p_1 p_2; p'_1 p_1 + p_2 - p'_1) \delta^4(p_1 + p_2 - p'_1 - p'_2).$$

Setzen wir (3.8) unter Benutzung von (3.9) in (3.6) und (3.7) ein, so ergibt sich

$$\left( p_0 - \frac{\vec{p}^2}{2m} - (2\pi)^{12} \int d^4 q G(q) [(s+1) K(qp; qp) - K(qp; pq)] G(p) \right) \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. \quad (3.10)$$

$$= - \frac{1}{(2\pi)^4},$$

$$\left. \begin{array}{l} K(p_1 p_2; p'_1 p_1 + p_2 - p'_1) = i g v(p_1 p_2; p'_1 p_1 + p_2 - p'_1) + \\ + i g (2\pi)^{16} \int d^4 q v(p_1 p_2; q p_1 + p_2 - q) \times \\ \times G(q) G(p_1 + p_2 - q) K(q p_1 + p_2 - q; p'_1 p_1 + p_2 - p'_1). \end{array} \right\} \quad (3.11)$$

Schließlich spezialisieren wir auf das separable Potential (2.3). Wir erhalten:

$$\left. \begin{array}{l} v(p_1 p_2; p'_1 p_1 + p_2 - p'_1) \\ - \frac{1}{(2\pi)^{12}} \int d^3 r e^{i \frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2} r} v(|r|) \int d^3 r' e^{i \frac{2\vec{p}_1 - \vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2} r'} v(|r'|) \\ - \frac{1}{(2\pi)^{12}} v\left(\frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2}\right) v\left(\frac{2\vec{p}_1 - \vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2}\right). \end{array} \right\} \quad (3.12)$$

Dann können wir für die  $K$ -Matrix den Ansatz machen

$$\left. \begin{array}{l} K(p_1 p_2; p'_1 p_1 + p_2 - p'_1) \\ = \frac{i g}{(2\pi)^{12}} v\left(\frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2}\right) v\left(\frac{2\vec{p}_1 - \vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2}\right) k(p_1 + p_2), \end{array} \right\} \quad (3.13)$$

und erhalten schließlich die Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} k(p_1 + p_2) \times \\ \times \left[ 1 - i g (2\pi)^4 \int d^4 q v^2\left(\frac{2\vec{q} - \vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2}\right) G(q) G(p_1 + p_2 - q) \right] = 1 \end{array} \right\} \quad (3.14)$$

und

$$\left[ p_0 - \frac{\vec{p}^2}{2m} - i g s \int d^4 q G(q) v^2\left(\frac{\vec{p} - \vec{q}}{2}\right) k(p + q) \right] G(p) = - \frac{1}{(2\pi)^4}. \quad (3.15)$$



#### 4. Diskussion der Randbedingungen

Das Gleichungssystem (3.14) und (3.15) besitzt noch eine große Lösungsmannigfaltigkeit. Lösen wir (3.14) nach  $k(p_1 + p_2)$  auf, so folgt

$$k(p_1 + p_2) = \left\{ \begin{aligned} & \left[ 1 - ig(2\pi)^4 \int d^4 q v^2 \left( \left| \frac{2\vec{q} - \vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2} \right| \right) G(q) G(p_1 + p_2 - q) \right]^{-1} + \\ & + \delta \left[ 1 - ig(2\pi)^4 \int d^4 q \dots \right] h(p_1 + p_2), \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

wobei  $h$  zunächst eine willkürliche Funktion ist. Entsprechend folgt aus (3.15)

$$G(p) = - \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^4} \left[ p_0 - \frac{\vec{p}^2}{2m} - ig s \int d^4 q G(q) v^2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right) h(p + q) \right]^{-1} + \\ & + \delta \left[ p_0 - \frac{\vec{p}^2}{2m} - ig s \int d^4 q \dots \right] h'(p) \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

mit zunächst willkürlichem  $h'$ .

Tatsächlich haben wir auch bei der Ableitung von (3.14) und (3.15) nur die Eigenschaft der Zustandsvektoren benutzt, Eigenzustände zu Gesamtenergie und Gesamtimpuls zu sein. Wir müssen nun diskutieren, wie wir aus der Mannigfaltigkeit der Lösungen (4.1) und (4.2) eine spezielle, uns interessierende Lösung, etwa den Grundzustand bei einer bestimmten Teilchenzahl  $N$  herausfinden.

Dazu leiten wir zunächst aus der Definition der Zweipunktfunktion mittels der Vollständigkeitsrelation eine Spektraldarstellung ab, die für alle translationsinvarianten Probleme gilt.

Aus (2.4) folgt für  $t > t'$

$$G(x; x') = i \sum_{\beta} \langle N | \psi_{\lambda}(x) | N+1, \beta \rangle \langle N+1, \beta | \psi_{\lambda}^{\dagger}(x') | N \rangle. \quad (4.3)$$

$\beta$  charakterisiere einen  $N+1$ -Teilchenzustand. Wir teilen den Index  $\beta$  auf in den Gesamtimpuls  $\vec{p} + \vec{p}_N$ , die Gesamtenergie  $E + E_N$  und restliche Variable  $\alpha$ . Der Zustand  $|N\rangle$  gehöre wie verabredet zum Gesamtimpuls  $\vec{p}_N$  und zur Gesamtenergie  $E_N$ . Die Ausnutzung der Translationsinvarianz ergibt dann:

$$G(x; x') = i \sum_{\alpha} \int d^3 \vec{p} dE e^{i\vec{p}(\vec{x} - \vec{x}')} e^{-iE(t-t')} \times \left\{ \begin{aligned} & \times \langle N | \psi_{\lambda}(0) | N+1, \vec{p} + \vec{p}_N, E + E_N, \alpha \rangle \times \\ & \times \langle N+1, \vec{p} + \vec{p}_N, E + E_N, \alpha | \psi_{\lambda}^{\dagger}(0) | N \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

Wir führen ein

$$\varrho_{+}(\vec{p}, E) = (2\pi)^3 \sum_{\alpha} | \langle N | \psi_{\lambda}(0) | N+1, \vec{p} + \vec{p}_N, E + E_N, \alpha \rangle |^2. \quad (4.5)$$

Aus (4.5) folgt dann sofort:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_+(\vec{p}, E) &\geq 0, & \varrho_+(\vec{p}, E) &= 0 \quad \text{für } E < E_+ \\ E_+ &= E_{N+1}^0 - E_N, \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

wobei  $E_{N+1}^0$  die Grundzustandsenergie des  $N+1$ -Teilchenproblems ist.

Ganz entsprechend folgt für  $t' > t$

$$\begin{aligned} G(x; x') &= -i \sum_{\alpha} \int d^3 \vec{p} dE e^{i\vec{p}(\vec{x}-\vec{x}')} e^{-iE(t-t')} \times \\ &\quad \times \langle N | \psi_{\lambda}^{\dagger}(0) | N-1, \vec{p}_N - \vec{p}, E_N - E, \alpha \rangle \times \\ &\quad \times \langle N-1, \vec{p}_N - \vec{p}, E_N - E, \alpha | \psi_{\lambda}(0) | N \rangle. \end{aligned}$$

Wir setzen hier

$$\varrho_-(\vec{p}, E) = (2\pi)^3 \sum_{\alpha} |\langle N-1, \vec{p}_N - \vec{p}, E_N - E, \alpha | \psi_{\lambda}(0) | N \rangle|^2 \quad (4.7)$$

und folgern

$$\left. \begin{aligned} \varrho_-(\vec{p}, E) &\geq 0, & \varrho_-(\vec{p}, E) &= 0 \quad \text{für } E > E_- \\ E_- &= E_N - E_{N-1}^0, \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

wobei  $E_{N-1}^0$  die Energie des Grundzustandes des  $N-1$ -Teilchenproblems bedeutet.

Aus der Darstellung der Zweipunktfunktion

$$\left. \begin{aligned} G(x; x') &= \frac{i}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{p} dE e^{i\vec{p}(\vec{x}-\vec{x}')} e^{-iE(t-t')} \times \\ &\quad \times \{ \varrho_+(\vec{p}, E) \Theta(t-t') - \varrho_-(\vec{p}, E) \Theta(t'-t) \} \\ \Theta(x) &= \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \\ 1 & \text{für } x > 0 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

folgt für die Fourier-Transformierte

$$G(p) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \int dE \left\{ \frac{\varrho_+(\vec{p}, E)}{p_0 - E + i\eta} + \frac{\varrho_-(\vec{p}, E)}{p_0 - E - i\eta} \right\}. \quad (4.10)$$

Durch (4.6), (4.8) und (4.10) wird die Funktion  $h'$  in (4.2) stark eingeschränkt.

Besonders einfach ist der Fall  $E_+ \geq E_-$ . In diesem Fall ist für ein bestimmtes  $E$  nur entweder  $\varrho_+$  oder  $\varrho_-$  von Null verschieden. Das legt die Funktion  $h'$  eindeutig fest, da für ein bestimmtes  $p_0$  die Behandlung der Singularität eindeutig vorgeschrieben ist.

Wie man aus der Definition von  $E_+$  und  $E_-$  sieht, ist, wenn es überhaupt Lösungen mit  $E_+ \geq E_-$  zu einer bestimmten Teilchenzahl gibt,

der Grundzustand sicher eine dieser Lösungen. Für angeregte Zustände ist normalerweise  $E_- > E_+$ . Wir werden im folgenden ausschließlich Lösungen mit  $E_+ \geq E_-$  diskutieren.

Aus den Vertauschungsregeln (2.2) leitet man sofort ab, daß

$$\int dE \{ \varrho_+(\vec{p}, E) + \varrho_-(\vec{p}, E) \} = 1 \quad (4.11)$$

ist.

Schließlich gilt

$$\langle N | \psi_\lambda^\dagger(x) \psi_\lambda(x) | N \rangle = \langle N | \psi_\lambda^\dagger(0) \psi_\lambda(0) | N \rangle = n. \quad (4.12)$$

Die Teilchendichte ist überall konstant. Wir nehmen außerdem an, daß sie für jede Teilchensorte gleich ist. Damit folgt mit Hilfe von (4.7)

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{p} dE \varrho_-(\vec{p}, E) = n. \quad (4.13)$$

Alle bisherigen Formeln gelten ebenso wie die, die wir noch entwickeln werden für beliebiges, also auch endliches  $N$ . Für endliche  $N$  geht die Teilchendichte gegen Null, doch bleiben alle Erwartungswerte endlich, da stets entsprechende Ortsintegrationen auftreten. Beispielsweise gilt für die kinetische Energie:

$$E_{\text{kin}} = N \frac{\int d^3\vec{p} dE \frac{\vec{p}^2}{2m} \varrho_-(\vec{p}, E)}{\int d^3\vec{p} dE \varrho_-(\vec{p}, E)}, \quad (4.14)$$

wobei  $N = (s+1) \int d^3x n$  die Gesamtteilchenzahl ist. Die von uns benutzte Methode der Fourier-Transformation zur Lösung von (3.6) und (3.7) ist aber für endliche Systeme nicht optimal. Wir denken deshalb für eine praktische Lösung immer an endliche Dichte und unendliche Teilchenzahl. Wir müssen nun versuchen ein Kriterium zur Einschränkung von  $\hbar$  in (4.1) zu finden.

Dazu betrachten wir die spezielle Vierpunktfunktion

$$G(x\lambda, x\lambda'; x'\lambda, x'\lambda').$$

Für sie leiten wir mittels Translationsinvarianz und Vollständigkeit die Beziehung ab:

$$G(x\lambda, x\lambda'; x'\lambda, x'\lambda') = - \frac{i}{(2\pi)^4} \int d^3\vec{P} dP_0 dE e^{i\vec{P}(\vec{x}-\vec{x}')} e^{-iP_0(t-t')} \times \left\{ \begin{aligned} & \times \left\{ \frac{\sigma_+(\vec{P}, E)}{p_0 - E + i\eta} - \frac{\sigma_-(\vec{P}, E)}{p_0 - E - i\eta} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4.15)$$

mit

$$\begin{aligned} \sigma_+(\vec{P}, E) &= (2\pi)^3 \sum_{\alpha} |\langle N | \psi_\lambda(0) \psi_{\lambda'}(0) | N + 2, \vec{p}_N + \vec{P}, E_N + E, \alpha \rangle|^2 \\ \sigma_-(\vec{P}, E) &= (2\pi)^3 \sum_{\alpha} |\langle N - 2, \vec{p}_N - \vec{P}, E_N - E, \alpha | \psi_\lambda(0) \psi_{\lambda'}(0) | N \rangle|^2 \end{aligned} \quad (4.16)$$

und den Eigenschaften

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\pm}(\vec{P}, E) &\geq 0 & \sigma_{+}(\vec{P}, E) &= 0 \quad \text{für } E < E_{++} \\ \sigma_{-}(\vec{P}, E) &= 0 & & \text{für } E > E_{--} \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

und

$$E_{++} = E_{N+2}^0 - E_N, \quad E_{--} = E_N - E_{N-2}^0.$$

Die Ableitung geht genau so wie bei der Zweipunktfunktion.

Wir nehmen an  $\lambda \neq \lambda'$  und erhalten, nachdem die Abhängigkeit von den Spin- und Ladungsspinindizes eliminiert ist, aus (2.8)

$$\left. \begin{aligned} G(x; x') G(x'; x') &= G(x; x') G(x; x') + \int d^4 y_1 d^4 y_2 d^4 z_1 d^4 z_2 G(x; y_1) G(x; y_2) \times \\ &\times K(y_1 y_2; z_1 z_2) G(z_1; x') G(z_2; x'). \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

Auf der rechten Seite führen wir die Fourier-Transformierten ein und erhalten

$$\left. \begin{aligned} G(x; x') G(x; x') &= \int d^4 P e^{i P(x-x')} \int d^4 p G\left(\frac{P}{2} + p\right) G\left(\frac{P}{2} - p\right) \times \\ &\times \int d^4 y_1 d^4 y_2 d^4 z_1 d^4 z_2 G(x; y_1) G(x; y_2) K(y_1 y_2; z_1 z_2) \times \\ &\times G(z_1; x') G(z_2; x') = \frac{i g}{(2\pi)^{12}} \int d^4 P e^{i P(x-x')} k(P) \times \\ &\times \left[ \int d^4 p v(|\vec{p}|) G\left(\frac{P}{2} + p\right) G\left(\frac{P}{2} - p\right) \right]^2. \end{aligned} \right\} \quad (4.19)$$

Durch Einsetzen der Spektraldarstellung sieht man, daß

$$\left. \begin{aligned} &\int d^4 p G\left(\frac{P}{2} + p\right) G\left(\frac{P}{2} - p\right) \\ &- - \frac{i}{(2\pi)^4} \int dE \left\{ \frac{\tau_{+}(\vec{P}, E)}{P_0 - E - i\eta} - \frac{\tau_{-}(\vec{P}, E)}{P_0 - E - i\eta} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4.20)$$

ist mit

$$\tau_{\pm} = (2\pi)^3 \int d^3 \vec{p} d\vec{E} \varrho_{\pm}\left(\frac{\vec{P}}{2} + \vec{p}, \frac{1}{2} E + \vec{E}\right) \varrho_{\pm}\left(\frac{\vec{P}}{2} - \vec{p}, \frac{1}{2} E - \vec{E}\right) \quad (4.21)$$

$\tau_{\pm}$  hat die Eigenschaften:

$$\left. \begin{aligned} \tau(\vec{P}, E) &\geq 0, & \tau_{+}(\vec{P}, E) &= 0 \quad \text{für } E < 2E_{+} \\ \tau_{-}(\vec{P}, E) &= 0 & & \text{für } E > 2E_{-}. \end{aligned} \right\} \quad (4.22)$$

Völlig analog folgt

$$\left. \begin{aligned} &\int d^4 p v(|\vec{p}|) G\left(\frac{P}{2} + p\right) G\left(\frac{P}{2} - p\right) \\ &= - \frac{i}{(2\pi)^4} \int dE \left\{ \frac{\kappa_{+}(\vec{P}, E)}{P_0 - E + i\eta} - \frac{\kappa_{-}(\vec{P}, E)}{P_0 - E + i\eta} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4.23)$$

mit

$$\kappa_{\pm} = (2\pi)^3 \int d^3\vec{p} \, v(|\vec{p}|) \int d\vec{E} \, \varrho_{\pm} \left( \frac{\vec{P}}{2} + \vec{p}, \frac{1}{2} E + \bar{E} \right) \times \left\{ \begin{array}{l} \\ \times \varrho_{\pm} \left( \frac{\vec{P}}{2} - \vec{p}, \frac{1}{2} E - \bar{E} \right) \end{array} \right\} \quad (4.24)$$

und den Eigenschaften

$$\left. \begin{array}{l} \kappa_+(\vec{P}, E) = 0 \quad \text{für } E < 2E_+ \\ \kappa_-(\vec{P}, E) = 0 \quad \text{für } E > 2E_- \end{array} \right\} \quad (4.25)$$

Setzen wir auf der rechten Seite von (4.18) die Darstellung (4.15) ein, so folgt schließlich

$$\left. \begin{array}{l} -\frac{i}{(2\pi)^4} \int dE \left\{ \frac{\sigma_+(\vec{P}, E) - \tau_+(\vec{P}, E)}{P_0 - E + i\eta} - \frac{\sigma_-(\vec{P}, E) - \tau_-(\vec{P}, E)}{P_0 - E - i\eta} \right\} \\ = \left[ -\frac{i}{(2\pi)^4} \int dE \left\{ \frac{\kappa_+(\vec{P}, E)}{P_0 - E + i\eta} - \frac{\kappa_-(\vec{P}, E)}{P_0 - E - i\eta} \right\} \right]^2 \frac{ig}{(2\pi)^{12}} k(P) \end{array} \right\} \quad (4.26)$$

Die Konsequenzen dieser Gleichung werden wir im nächsten Abschnitt entwickeln. Wir werden sehen, daß  $\hbar$  eindeutig durch (4.26) festgelegt wird.

## 5. Allgemeine Diskussion der Gln. (3.14) und (3.15)

Die Möglichkeit, über die Lösungen der sehr komplizierten nicht-linearen Integralgleichungen (3.14) und (3.15) Aussagen machen zu können, beruht darauf, daß wir die Spektraldarstellung von  $G(p)$  kennen. Allerdings gilt diese Spektraldarstellung für die exakte Funktion  $G(p)$ , während (3.15)  $G(p)$  in Leiternäherung bestimmt. Wir wollen jedoch annehmen, daß daraus keine Schwierigkeiten erwachsen und daß auch für  $G(p)$  in Leiternäherung eine Spektraldarstellung möglich ist, bei der die Spektralfunktionen die Eigenschaften (4.6) und (4.8) besitzen. Diese Annahme bedarf natürlich am Ende der Verifizierung.

Die Diskussion muß nun drei Fälle unterscheiden:

$$1. E_+ > E, \quad 2. E_+ = E, \quad 3. E_+ < E.$$

Fall 3. liegt in der Regel für angeregte Zustände vor. Er ist wegen der Überlappung der Spektralfunktionen kompliziert und wir wollen ihn nicht untersuchen.

Naiverweise würde man annehmen, daß bei großen Teilchenzahlen für den Grundzustand  $E_+ = E_-$ , für alle angeregten Zustände  $E_- > E_+$  gilt. Dies ist aber nur richtig, wenn es keinen Unterschied zwischen gerader und ungerader Teilchenzahl gibt. Gibt es einen solchen Unterschied, etwa dadurch, daß bei gerader Teilchenzahl eine Energieabsenkung



erfolgt, weil dann eine vollständige Paarung der Impulse möglich ist, wie sie von der Supraleitungstheorie gefordert wird, so gilt, wenn  $|N\rangle$  den Grundzustand eines Systems gerader Teilchenzahl bezeichnet:

$$E_+ > E_-, \quad E_{++} = E_{--}. \quad (5.1)$$

Wir wollen hinfert speziell darauf achten, ob (3.14) und (3.15) Lösungen mit den Eigenschaften (5.1) besitzen.

Wir untersuchen zunächst das in (3.14) auftretende Integral

$$\int d^4q G(q) G(P-q) v^2 \left( \left| \frac{2\vec{q} - \vec{P}}{2} \right| \right),$$

wobei wir  $P = p_1 + p_2$  abkürzen.

Wenn wir die Spektraldarstellung von  $G(p)$  einsetzen, so gelangen wir zu

$$\int d^4q G(q) G(P-q) v^2 \left( \left| \frac{2\vec{q} - \vec{P}}{2} \right| \right) = \frac{2\pi i}{(2\pi)^8} R(P), \quad (5.2)$$

wobei

$$R(P) = R_-(P) - R_+(P) \quad (5.3)$$

und

$$\left. \begin{aligned} R_{\pm}(P) = \int d^3\vec{q} v^2 \left( \left| \frac{2\vec{q} - \vec{P}}{2} \right| \right) \int dE' dE'' \times \\ \times \frac{\varrho_{\pm}(\vec{q}, E') \varrho_{\pm}(\vec{P} - \vec{q}, E'')}{P_0 - E' - E'' \pm i\eta} \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

ist.

Wir gehen über zu den Variablen

$$E = E' + E'', \quad \bar{E} = \frac{1}{2}(E' - E'')$$

und erhalten

$$R_{\pm}(P) = \int dE \frac{f_{\pm}(\vec{P}, E)}{P_0 - E \pm i\eta} \quad (5.5)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} f_{\pm}(\vec{P}, E) = \int d^3\vec{q} v^2 \left( \left| \frac{2\vec{q} - \vec{P}}{2} \right| \right) \int d\bar{E} \times \\ \times \varrho_{\pm}\left(\vec{q}, \frac{1}{2}E + \bar{E}\right) \varrho_{\pm}\left(\vec{P} - \vec{q}, \frac{1}{2}E - \bar{E}\right). \end{aligned} \right\} \quad (5.6)$$

Aus den Eigenschaften (4.6) und (4.8) entnimmt man sofort, daß

$$f_{\pm}(\vec{P}, E) \geq 0$$

und reell ist und daß

$$\left. \begin{aligned} f_+(\vec{P}, E) &= 0 \quad \text{für } E < 2E_+ \\ f_-(\vec{P}, E) &= 0 \quad \text{für } E > 2E_- \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

sein muß. Außerdem ist  $f_{\pm}(\vec{P}, E)$  eine integrable Funktion von  $E$ . Aus (5.5) und (5.7) folgt, daß  $R_+(P)$  eine reguläre Funktion von  $P_0$  in der gesamten komplexen Ebene ist, mit Ausnahme der reellen Achse oberhalb von  $2E_+$ . Wir legen einen Verzweigungsschnitt von  $2E_+$  nach  $+\infty$ , den wir wegen der Größe  $+i\eta$  infinitesimal in die negativ imaginäre Halbebene verschieben.

Wegen der Beziehung

$$\frac{1}{x \pm i\eta} = Pr \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x)$$

( $Pr$  = Hauptwert) folgt, daß auf den Ufern des Verzweigungsschnittes der Realteil von  $R_+$  gleich ist, während auf dem oberen Ufer  $\text{Im } R_+(P) = -\pi f_+(P, \vec{P}_0)$  auf dem unteren  $\text{Im } R_+(P) = \pi f_+(P, \vec{P}_0)$  ist.

Entsprechend ist  $R_-(P)$  eine reguläre Funktion von  $P_0$  in der gesamten komplexen Ebene mit einem Verzweigungsschnitt von  $-\infty$  nach  $2E_-$ . Dieser Verzweigungsschnitt ist von der reellen Achse infinitesimal in die positiv imaginäre Halbebene verschoben. Der Realteil ist auf beiden Ufern gleich, der Imaginärteil ist auf dem oberen Ufer:  $\text{Im } R_-(P) = -\pi f_-(\vec{P}, P_0)$  auf dem unteren (reelle Achse):  $\text{Im } R_-(P) = \pi f_-(\vec{P}, P_0)$ .

Weiterhin folgt aus (5.5), daß für  $|P_0| \rightarrow \infty$ ,  $R_{\pm}(P) \rightarrow 0$  geht. Außerdem ist  $R_+(P)$  für reelle  $P_0$  mit  $-\infty < P_0 < 2E_+$  reell und es gilt für diese  $P_0$

$$R_+(P) \leq 0$$

$$R_+(\vec{P}, P_1^0) \leq R_+(\vec{P}, P_2^0) \quad \text{wenn} \quad P_2^0 < P_1^0 < 2E_+$$

$R_+(P)$  ist also eine mit wachsendem  $P_0$  monoton fallende Funktion im Gebiet  $P_0 < 2E_+$ .

Ganz analog beweist man, daß für reelle  $P_0$  mit  $2E_- < P_0 < +\infty$   $R_-(P)$  reell ist und daß für diese  $P_0$

$$R_-(P) \geq 0$$

$$R_-(\vec{P}, P_1^0) \leq R_-(\vec{P}, P_2^0) \quad \text{wenn} \quad 2E_- < P_2^0 < P_1^0$$

ist.  $R_-(P)$  fällt also monoton mit wachsendem  $P_0$  im Gebiet  $P_0 > 2E_-$ . Wenn  $E_+ > E_-$  ist, was wir nun voraussetzen wollen, so ist für reelle  $P_0$  im Gebiet

$$2E_- < P_0 < 2E_+$$

$$R(P) \geq 0 \quad (5.8)$$

und reell. Durch zweimalige Differentiation von (5.5) nach  $P_0$  folgt, daß in diesem Gebiet auch

$$\frac{\partial^2 R}{\partial P_0^2} \geq 0 \quad (5.9)$$

ist.

Aus (5.8) ergibt sich, daß  $N(P) \equiv 1 + \frac{g}{(2\pi)^3} R(P)$  im Gebiet  $2E_- < P_0 < 2E_+$  für abstoßende Wechselwirkungen nicht verschwinden kann. Für anziehende Wechselwirkungen ist

$$N(P) = 1 + \frac{g}{(2\pi)^3} R(P) = 0 \quad (5.10)$$

möglich, aber wegen (5.9) an höchstens zwei Stellen. Existieren zwei Nullstellen von (5.10), dann ist notwendig für anziehende Wechselwirkung die Ableitung von  $N(P)$  nach  $P_0$  an der kleineren Nullstelle positiv, an der größeren negativ.

Wir können nun unmittelbar aus (4.26) die Behandlungsvorschrift für die Singularitäten von  $k(P)$  im Gebiet  $2E_- < P_0 < 2E_+$  ablesen. Aus (4.25) folgt, daß in diesem Gebiet

$$\left[ -\frac{i}{(2\pi)^4} \int dE \left\{ \frac{\kappa_+(\vec{P}, E)}{P_0 - E + i\eta} - \frac{\kappa_-(\vec{P}, E)}{P_0 - E - i\eta} \right\} \right]^2$$

eine negative beschränkte Funktion ist. Aus (4.22) folgt, daß die  $\tau$ -Terme für die Diskussion der Singularitäten uninteressant sind. Mit Hilfe von (4.17) ergibt sich dann aus (4.26), daß Pole von  $k(P)$  mit einem positiven Residuum infinitesimal in die obere Halbebene, Pole mit einem negativen Residuum infinitesimal in die untere Halbebene zu verschieben sind. Das Residuum von  $k(P)$  wird durch die reziproke Ableitung von  $N(P)$  nach  $P_0$  gegeben.

Wir interessieren uns nun dafür, ob  $N(P)$  außer den maximal zwei Nullstellen im Gebiet  $2E_- < P_0 < 2E_+$  noch weitere Nullstellen besitzt. Für reelle  $P_0$  außerhalb dieses Gebietes ist  $R(P)$  im allgemeinen komplex, so daß keine Nullstellen auftreten werden. Indessen schließen die Bedingungen (5.7) nicht aus, daß es möglicherweise noch weitere reelle Nullstellen gibt. Wir wollen diesen Fall aber aus unserer Diskussion einstweilen ausklammern. Wir werden später leicht sehen, welche Veränderungen sich ergeben, wenn wir eine solche Möglichkeit zulassen. Wir müssen nunmehr untersuchen, ob für komplexe  $P_0$  ( $\text{Im } P_0 \neq 0$ ),  $N(P)$  Nullstellen besitzen kann. Wir setzen  $P_0 = x + iy$  und erhalten:

$$R(P) = \int dE \frac{x - E - iy}{(x - E)^2 + y^2} \{f_-(\vec{P}, E) - f_+(\vec{P}, E)\}. \quad (5.11)$$

Für  $y \neq 0$  ergeben sich folgende Bedingungen für eine Nullstelle von  $N(P)$ :

$$\left. \begin{aligned} 1 + \frac{g}{(2\pi)^3} \int dE \frac{E(f_+(\vec{P}, E) - f_-(\vec{P}, E))}{(x - E)^2 + y^2} &= 0 \\ \int dE \frac{f_+(\vec{P}, E)}{(x - E)^2 + y^2} &= \int dE \frac{f_-(\vec{P}, E)}{(x - E)^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

Aus (5.7) folgt sofort, daß das System (5.12) für abstoßende Wechselwirkung keine Lösung besitzt. Außerdem sieht man, daß wenn (5.12) für einen Wert  $P_0^r = x_r(\vec{P}) + i g_r(\vec{P})$  erfüllt ist, dann auch für  $(P_0^r)^* = x_r(\vec{P}) - i y_r(\vec{P})$ .

Zur Vereinfachung der Sprechweise nehmen wir an, daß  $N(P)$  zwei reelle Nullstellen hat:

$$2E_- < \varepsilon_-(P) < \varepsilon_+(P) < 2E_+.$$

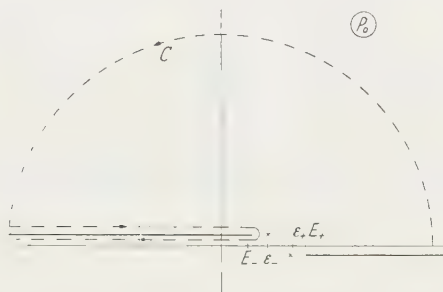


Fig. 1. Dargestellt ist die komplexe  $P_0$ -Ebene. Es sind eingezeichnet die beiden Verzweigungsschnitte von  $-\infty$  nach  $\varepsilon_-$  und von  $\varepsilon_+$  nach  $+\infty$ , sowie die beiden Pole bei  $\varepsilon_-$  und  $\varepsilon_+$ . Die gestrichelte Kurve gibt den im Text erwähnten Integrationsweg  $C$  wieder.

Wir sind nun in der Lage, (3.15) zu diskutieren. Wir untersuchen dazu:

$$\left. \begin{aligned} & \int d^4 q G(q) v^2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right) k(p + q) \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3 \vec{q} v^2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right) \int dE' \times \\ & \quad \times \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dP_0 \frac{\varrho_+(\vec{q}, E')}{P_0 - p_0 - E' + i\eta} \frac{1}{N(P_0, \vec{p} + \vec{q})} + \right. \\ & \quad \left. + \int_{-\infty}^{+\infty} dP_0 \frac{\varrho_-(\vec{q}, E')}{P_0 - p_0 - E' - i\eta} \frac{1}{N(P_0, \vec{p} + \vec{q})} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

Die Integrale in der geschweiften Klammer führen wir durch komplexe Integration aus. Wie sich die Pole und Verzweigungsschnitte des ersten Integranden in der komplexen  $P_0$ -Ebene verteilen, zeigt Fig. 1. Wir fügen das Integral über die Kurve  $C$  hinzu und ziehen es wieder ab. Die Residuen der Pole bezeichnen wir mit  $Z_+$  bzw.  $Z_-$ , die der komplexen Pole mit  $Z_r$  bzw.  $\bar{Z}_r$ . Außerdem müssen wir beachten, daß  $N(P_0, \vec{p} + \vec{q})$  für  $|P_0| \rightarrow \infty$  gegen 1 geht, so daß der Umlauf im Unendlichen nicht verschwindet, sondern einen Beitrag  $i\pi$  ergibt.

Es folgt:

$$\left. \begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} dP_0 \frac{\varrho_+(\vec{q}, E')}{P_0 - p_0 - E' + i\eta} \frac{1}{N(P_0, \vec{p} + \vec{q})} = 2\pi i \varrho_+(\vec{q}, E') \times \\ & \times \left\{ \frac{Z_-(\vec{p} + \vec{q})}{\varepsilon_-(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E' + i\eta} + \sum_r \frac{Z_r(\vec{p} + \vec{q})}{\varepsilon_r(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E'} - \frac{1}{2} - \right. \\ & - \frac{g}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{2E_-} \frac{dP_0}{P_0 - p_0 - E' + i\eta} \times \\ & \times \left. \frac{f_-(P_0, \vec{p} + \vec{q})}{\left(1 + \frac{g}{(2\pi)^3} \operatorname{Re} R(P_0, \vec{p} + \vec{q})\right)^2 + \frac{\pi^2 g^2}{(2\pi)^6} f_-^2(P_0, \vec{p} + \vec{q})} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

Im Falle des zweiten Integrals fügen wir einen Umlauf in der negativ imaginären Halbebene hinzu und ziehen ihn wieder ab. Es folgt in völliger Analogie:

$$\left. \begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dP_0 \varrho_-(\vec{q}, E')}{P_0 - p_0 - E' - i\eta} \frac{1}{N(P_0, \vec{p} + \vec{q})} = -2\pi i \varrho_-(\vec{q}, E') \times \\ & \times \left\{ \frac{Z_+(\vec{p} + \vec{q})}{\varepsilon_+(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E' - i\eta} + \sum_r \frac{\bar{Z}_r(\vec{p} + \vec{q})}{\bar{\varepsilon}_r(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E'} - \frac{1}{2} + \right. \\ & + \frac{g}{(2\pi)^3} \int_{2E_+}^{+\infty} \frac{dP_0}{P_0 - p_0 - E' - i\eta} \times \\ & \times \left. \frac{f_+(P_0, \vec{p} + \vec{q})}{\left(1 + \frac{g}{(2\pi)^2} \operatorname{Re} R(P_0, \vec{p} + \vec{q})\right)^2 + \frac{\pi^2 g^2}{(2\pi)^6} f_+^2(P_0, \vec{p} + \vec{q})} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (5.15)$$

Für die Residuen  $Z_{\pm}$  haben wir die Ausdrücke:

$$Z_{\pm} = \frac{(2\pi)^3}{g \int dE \frac{f_+(\vec{p} + \vec{q}, E) - f_-(\vec{p} + \vec{q}, E)}{(\varepsilon_{\pm}(\vec{p} + \vec{q}) - E)^2}} \quad (5.16)$$

wenn wirklich zwei Nullstellen von  $N(P)$  existieren. Gibt es keine Nullstelle mit  $2E_- < P_0 < 2E_+$ , so sind  $Z_+$  und  $Z_-$  gleich Null zu setzen, existiert eine einfache Nullstelle, dann entscheidet das Vorzeichen der Ableitung von  $N(P)$  an der Nullstelle, ob  $Z_+$  oder  $Z_-$  nicht verschwindet. Wir sehen, daß beide Integrale sich aus drei Beiträgen zusammensetzen:

1. einem Beitrag vom Umlauf im Unendlichen,
2. einem Beitrag der Verzweigungsschnitte,
3. einem Beitrag der Pole von  $1/N(P)$ .



Der Beitrag vom Umlauf im Unendlichen hängt nur von den räumlichen Impulsen ab und gibt, wie wir zeigen werden, die übliche Modifikation der Einteilchenenergien, die man meistens durch eine effektive Masse annähert. Der Beitrag der Verzweigungsschnitte rührt davon her, daß wir in der Leiternäherung Löcher unterhalb der Fermi-Kante und angeregte Teilchen oberhalb auf gleichem Fuß behandeln. Dies geschieht in der üblichen Formulierung der Brueckner-Theorie nicht\*.

Der Beitrag der Pole ist charakteristisch für die Singularitäten der  $K$ -Matrix, die wir vor allem studieren wollen. Er verschwindet für abstoßende Wechselwirkungen.

Es ist zweckmäßig in (5.14) und (5.15) einen Beitrag

$$\frac{Z_0(\vec{p} + \vec{q})}{2\varepsilon_F(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E' \pm i\eta}$$

zu addieren und wieder zu subtrahieren. Dabei soll gelten:

$$\left. \begin{aligned} 2\varepsilon_F(\vec{p} + \vec{q}) &= \frac{\varepsilon_-(\vec{p} + \vec{q}) - \varepsilon_-(\vec{p} + \vec{q})}{2} \\ Z_0(\vec{p} + \vec{q}) &= \frac{Z_-(\vec{p} + \vec{q}) - Z_+(\vec{p} + \vec{q})}{2} \end{aligned} \right\} \quad (5.17)$$

Damit erhalten wir schließlich für (3.15):

$$[p_0 - \varepsilon(\vec{p}) - M(p)] G(p) = - \frac{1}{(2\pi)^4} \quad (5.18)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} M(p) &= -2\pi g s \int d^3 \vec{q} v^2 \left( \left| \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right| \right) Z_0(\vec{p} + \vec{q}) G(\vec{q}, 2\varepsilon_F - p_0) + \\ &+ C_1(p) + C_2(p) + C_3(p), \end{aligned} \right\} \quad (5.19)$$

$$\left. \begin{aligned} C_1(p) &= \frac{g s}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{q} v^2 \left( \left| \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right| \right) \int dE' \times \\ &\times \left\{ \varrho_+(\vec{q}, E') \left[ \frac{Z_-(\vec{p} + \vec{q})}{\varepsilon_-(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E' + i\eta} - \frac{Z_0(\vec{p} + \vec{q})}{2\varepsilon_F - p_0 - E' + i\eta} \right] + \right. \\ &+ \varrho_-(\vec{q}, E') \left[ - \frac{Z_+(\vec{p} + \vec{q})}{\varepsilon_+(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E' - i\eta} - \frac{Z_0(\vec{p} + \vec{q})}{2\varepsilon_F - p_0 - E' - i\eta} \right] \left. \right\} \end{aligned} \right\} \quad (5.20)$$

$$\left. \begin{aligned} C_2(p) &= \frac{g s}{(2\pi)^3} \sum_r \int d^3 \vec{q} v^2 \left( \left| \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right| \right) \int dE' \times \\ &\times \left\{ \frac{\varrho_+(\vec{q}, E') Z_r(\vec{p} + \vec{q})}{\varepsilon_r(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E'} - \frac{\varrho_-(\vec{q}, E') \bar{Z}_r(\vec{p} + \vec{q})}{\bar{\varepsilon}_r(\vec{p} + \vec{q}) - p_0 - E'} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (5.21)$$

\* Bezüglich der Rechtfertigung des Bruecknerschen Vorgehens verweisen wir auf KLEIN und PRANGE. In der Terminologie dieser Autoren verwendet BRUECKNER den „model approach“, wir den „true approach“.

$$\begin{aligned}
C_3(p) = & - \frac{g_S}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{q} v^2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right) \int dE' \times \\
& \times \left\{ \varrho_+(\vec{q}, E') \int_{-\infty}^{2E_-} \frac{dP_0}{P_0 - p_0 - E' + i\eta} \times \right. \\
& \times \frac{\frac{g}{(2\pi)^3} f_-(P_0, \vec{p} + \vec{q})}{\left( 1 + \frac{g}{(2\pi)^3} \operatorname{Re} R(P_0, \vec{p} + \vec{q}) \right)^2 + \frac{\pi^2 g^2}{(2\pi)^6} f_-^2(P_0, \vec{p} + \vec{q})} + \\
& + \varrho_-(\vec{q}, E') \int_{2E_+}^{\infty} \frac{dP_0}{P_0 - p_0 - E' - i\eta} \times \\
& \times \left. \frac{\frac{g}{(2\pi)^3} f_+(P_0, \vec{p} + \vec{q})}{\left( 1 + \frac{g}{2\pi^3} \operatorname{Re} R(P_0, \vec{p} + \vec{q}) \right)^2 + \frac{\pi^2 g^2}{(2\pi)^6} f_+^2(P_0, \vec{p} + \vec{q})} \right\} \quad (5.22)
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\vec{p}) = & \frac{\vec{p}^2}{(2m)} + \frac{1}{2} \frac{g_S}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{q} v^2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right) \times \\
& \times \int dE' \{ \varrho_-(\vec{q}, E') - \varrho_+(\vec{q}, E') \}. \quad (5.23)
\end{aligned}$$

Eine reelle Nullstelle außerhalb des Gebietes  $2E_- < P_0 < 2E_+$  kann, wie man leicht einsieht, jederzeit in  $C_2(p)$  eingeschlossen werden. (5.18), das für  $E_+ > E_-$  aus (3.14) und (3.15) in Strenge und Allgemeinheit folgt — vorbehaltlich der Gültigkeit der Spektraldarstellung auch für die Zweipunktfunktion in Leiternäherung — ist viel einfacher als (3.15), da die verbleibenden Integrationen unproblematisch sind.

## 6. Eine spezielle Näherungslösung von (5.18)

Wir wollen uns in der vorliegenden Arbeit darauf beschränken, zu zeigen, daß die in der Literatur diskutierten Lösungen von PRANGE, sowie von BOGOLIUBOV u. a. Näherungslösungen von (5.18) sind. Es geht uns darum, Güte und Gültigkeitsbereich dieser Näherungen zu diskutieren.

Wir machen dazu die Annahme, daß es Lösungen von (5.18) gibt, für die

1.  $C_1(p)$ ,  $C_2(p)$  und  $C_3(p)$  dem Betrage nach klein sind gegen den ersten Term von  $M(p)$ ;

2. in guter Näherung

$$Z_0(\vec{P}) = z_0 \delta^3(\vec{P})$$

gesetzt werden darf.

Wir wollen an dieser Stelle nicht die Argumente anführen die diese Annahmen plausibel machen, sondern später, von der Lösung her, diese Annahmen rechtfertigen bzw. widerlegen.

Bei Richtigkeit dieser Hypothesen genügt es, an Stelle von (5.18) die vereinfachte Gleichung

$$[\dot{p}_0 - \varepsilon(\vec{p}) - (2\pi)^4 \varepsilon_0^2(\vec{p}) G(-\vec{p}, 2E_F - p_0)] G(p) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \quad (6.1)$$

zu diskutieren. Dabei ist

$$\varepsilon_0^2(\vec{p}) = \frac{-g^S}{(2\pi)^3} \sim_0 v^2(\vec{p}), \quad E_F = \varepsilon_F(0) \quad (6.2)$$

$\varepsilon_0^2$  ist positiv, da wir uns nur für anziehende Wechselwirkung interessieren. (6.1) ist bis auf das Auftreten von  $\varepsilon(\vec{p})$  an Stelle der ungestörten Energien  $\vec{p}^2/2m$  des freien Fermi-Gases identisch mit der von PRANGE diskutierten Gleichung.

Setzen wir in (6.1) näherungsweise

$$G(-\vec{p}, 2E_F - p_0) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \frac{1}{2E_F - p_0 - \varepsilon(\vec{p})},$$

so erhalten wir, wenn wir die Überlegungen des Abschnittes 4 über die Behandlung der Singularität berücksichtigen:

$$G(p) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \left\{ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon(\vec{p}) - E_F}{\sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})}} \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{p_0 - E_F - \sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})} + i\eta} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon(\vec{p}) - E_F}{\sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})}} \right) \frac{1}{p_0 - E_F + \sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})} - i\eta} \right\}. \quad (6.3)$$

Die dazugehörigen Spektralfunktionen sind:

$$\varrho_{\pm}(\vec{p}, E) = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\varepsilon(\vec{p}) - E_F}{\sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})}} \right) \times \\ \times \delta(E - E_F \mp \sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})}). \quad (6.4)$$

Die Spektralfunktionen (6.4) stimmen genau mit den Impulsverteilungsfunktionen der Supraleitungstheorie überein. Man prüft nach, daß die Bedingungen (4.6), (4.8) und (4.11) erfüllt sind, wobei

$$E_+ = E_F + \varepsilon_0, \quad E_- = E_F - \varepsilon_0$$

und

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0(\vec{p}_F), \quad \varepsilon(\vec{p}_F) = E_F$$

ist. Es tritt also eine Energielücke der Breite  $2\varepsilon_0$  auf. Man überzeugt sich, daß (6.3) zu einem Impuls  $\vec{p}_N = 0$  des Zustandes  $|N\rangle$  gehört. Der

freie Parameter  $E_F$  wird durch (4.13) mit der Teilchendichte verknüpft. Da die Gl. (6.4) involutorisch ist, läßt sie sich auch exakt lösen. Man erhält im wesentlichen das Ergebnis von PRANGE:

$$G(\vec{p}) = - \frac{1}{(2\pi)^4} \frac{\vec{p}_0 + \varepsilon(\vec{p}) - 2E_F}{2\varepsilon_0^2(\vec{p})} \times \left\{ \begin{aligned} & \times \left( 1 - \left( 1 - \frac{+ \varepsilon_0^2(\vec{p})}{(\vec{p}_0 - E_F)^2 - (\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (6.5)$$

Aus den Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} \varrho_+(\vec{p}, E) &= 2 \cdot (2\pi)^3 \operatorname{Im} G(\vec{p}, E) \quad \text{für } E > E_+ \\ \varrho_-(\vec{p}, E) &= -2 \cdot (2\pi)^3 \operatorname{Im} G(\vec{p}, E) \quad \text{für } E < E_- \end{aligned} \right\} \quad (6.6)$$

folgt:

$$\left. \begin{aligned} \varrho(\vec{p}, E) &= \frac{|E - E_F| \pm (\varepsilon(\vec{p}) - E_F)}{2\pi \varepsilon_0^2(\vec{p})} \left( \frac{+ \varepsilon_0^2(\vec{p})}{(E - E_F)^2 - (\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \text{für } |\varepsilon(\vec{p}) - E_F| \leq \pm (E - E_F) \leq \sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})} \\ &= 0 \quad \text{für } |\varepsilon(\vec{p}) - E_F| > \pm (E - E_F) \\ &\quad \pm (E - E_F) > \sqrt{(\varepsilon(\vec{p}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{p})} \end{aligned} \right\} \quad (6.7)$$

Die Funktionen (6.7) sind von PRANGE diskutiert worden. Einem bestimmten Impuls entspricht nicht mehr eine feste Energie; die Energie ist verschmiert über einen Bereich, dessen Größe durch  $\varepsilon_0$  bestimmt wird. Eine Energielücke tritt nicht mehr auf, an ihre Stelle tritt ein Absinken der Zustandsdichte derart, daß die Dichte der Zustände an der Fermi-Kante linear mit  $|E - E_F|$  verschwindet.

Während (6.1) für die von PRANGE diskutierte Wechselwirkung im Rahmen der Leiternäherung streng gilt, ist in unserem Fall einer allgemeinen separablen Wechselwirkung (6.1) nur eine Näherungsgleichung, die wir benutzen können, um uns eine Ausgangsfunktion für die iterative Lösung von (5.18) zu verschaffen. Es steht uns dabei frei, (6.4) oder (6.7) als Ausgangsfunktion zu verwenden. Wir entscheiden uns für (6.4), einmal aus Gründen der Einfachheit, zum anderen, da wir uns hauptsächlich für die Korrekturen interessieren, die die Verwendung von (5.18) statt (6.1) an der Supraleitungstheorie mit sich bringt.

Zunächst benötigen wir  $\varepsilon(\vec{p})$ . Aus (6.4) und (5.23) folgt die Integralgleichung:

$$\varepsilon(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{g^s}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{q} v^2 \left( \left| \frac{\vec{p} - \vec{q}}{2} \right| \right) \sqrt{\frac{E_F - \varepsilon(\vec{q})}{(\varepsilon(\vec{q}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{q})}}. \quad (6.8)$$

Wenn wir (6.8) weiterbehandeln wollen, müssen wir uns auf ein bestimmtes Potential festlegen. Wir bemerken, daß (6.8) sehr einfach zu behandeln ist, da das Integral von  $\varepsilon(\vec{q})$  nur wenig abhängt, wenn  $\varepsilon_0 \ll E_F$

ist. Infolgedessen konvergiert ein Iterationsverfahren rapid. Man überzeugt sich leicht, daß  $\varepsilon(\vec{p})$  nur von  $\vec{p}^2$  abhängen kann. Ob man zur Näherung effektiver Masse übergehen darf, hängt von der Struktur von  $v$  und der Größe von  $g$  ab.

Wir benötigen nunmehr die Funktionen  $f_{\pm}(\vec{P}, E)$ . Aus (5.6) und (6.4) folgt:

$$f_{\pm}(\vec{P}, E) = \int d^3\vec{q} v^2 \left( \left| \frac{2\vec{q} - \vec{P}}{2} \right| \right) \frac{1}{4} \left( 1 \pm \frac{\varepsilon(\vec{q}) - E_F}{\sqrt{(\varepsilon(\vec{q}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{q})}} \right) \times \left. \begin{aligned} &\times \left( 1 \pm \frac{\varepsilon(\vec{P} - \vec{q}) - E_F}{\sqrt{(\varepsilon(\vec{P} - \vec{q}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{P} - \vec{q})}} \right) \times \\ &\times \delta(E - 2E_F \pm \sqrt{(\varepsilon(\vec{q}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{q})} \mp \\ &\mp \sqrt{(\varepsilon(\vec{P} - \vec{q}) - E_F)^2 + \varepsilon_0^2(\vec{P} - \vec{q})} \end{aligned} \right\} \quad (6.9)$$

Im Spezialfall  $\vec{P} = 0$  erhalten wir, wenn wir

$$\varepsilon(q_2^2) = E_F + \frac{1}{2} \sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_2^2)}$$

$$\varepsilon(q_1^2) = E_F - \frac{1}{2} \sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_1^2)}$$

setzen:

$$f_+(0, E) = \frac{\pi}{4} \left\{ \frac{q_2 v^2(q_2^2)(E - 2E_F)}{\varepsilon'(q_2^2) \sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_2^2)}} \times \right. \left. \begin{aligned} &\times \left( 1 + \frac{\sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_2^2)}}{E - 2E_F} \right)^2 + \\ &+ \frac{q_1 v^2(q_1^2)(E - 2E_F)}{\varepsilon'(q_1^2) \sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_1^2)}} \times \\ &\times \left( 1 - \frac{\sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_1^2)}}{E - 2E_F} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (6.10)$$

$$\text{für } E > 2E_F + 2\varepsilon_0$$

$$= 0 \quad \text{für } E < 2E_F + 2\varepsilon_0,$$

$$f_-(0, E) = \frac{\pi}{4} \left\{ \frac{q_2 v^2(q_2^2)(2E_F - E)}{\varepsilon'(q_2^2) \sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_2^2)}} \times \right. \left. \begin{aligned} &\times \left( 1 - \frac{\sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_2^2)}}{2E_F - E} \right)^2 + \\ &+ \frac{q_1 v^2(q_1^2)(2E_F - E)}{\varepsilon'(q_1^2) \sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_1^2)}} \times \\ &\times \left( 1 + \frac{\sqrt{(E - 2E_F)^2 - 4\varepsilon_0^2(q_1^2)}}{2E_F - E} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (6.11)$$

$$\text{für } E < 2E_F - 2\varepsilon_0$$

$$= 0 \quad \text{für } E > 2E_F - 2\varepsilon_0.$$



Die Wurzel  $q_2$  existiert für alle  $E$ , die Wurzel  $q_1$  nicht. Wenn sie nicht existiert, müssen wir in (6.10) und (6.11) den Term mit  $q_1$  weglassen. Dies ist für  $f_+$  ohne Bedeutung,  $f_-$  wird aber dann sehr klein.

Wenn  $\vec{P} \neq 0$  ist, läßt sich  $f_{\pm}$  nicht mehr durch elementare Funktionen ausdrücken. Wenn  $v$  eine rationale Funktion seines Argumentes ist, wird man auf elliptische Integrale geführt. Für  $\vec{P} \neq 0$  ist  $f_{\pm}$  überall beschränkt.

Wenn wir uns auf ein bestimmtes  $v$  festlegen, sind wir nun in der Lage, nach den Formeln des vorigen Abschnittes  $Z_+$ ,  $Z_-$ ,  $\varepsilon_+$ ,  $\varepsilon_-$ ,  $C_1(p)$ ,  $C_2(p)$  und  $C_3(p)$  zu berechnen, damit die gemachten Annahmen zu prüfen und ein verbessertes  $G(p)$  anzugeben.

Wir wollen in der vorliegenden Untersuchung aber darauf verzichten, diese mühsamen Integrationen explizit durchzuführen und begnügen uns damit, die für alle physikalisch sinnvollen Potentiale erfüllten qualitativen Züge zu diskutieren.

Man überzeugt sich zunächst, daß  $R(P)$  als Funktion von  $P_0$  in der ganzen komplexen Ebene beschränkt ist mit Ausnahme der Verzweigungspunkte  $2E_F \pm 2\varepsilon_0$ , an denen für alle  $\vec{P}$   $R(\vec{P}, 2E_F \pm 2\varepsilon_0)$  singularär wird. Hieraus folgt, daß  $N(P) = 1 + \frac{g}{(2\pi)^3} R(P)$  im Gebiet für hinreichend kleine  $g$  genau zwei Nullstellen  $\varepsilon_+(\vec{P})$  und  $\varepsilon_-(\vec{P})$  hat. Andererseits lassen sich für hinreichend kleine  $g$  die Bedingungen (5.12) für kein  $y \neq 0$  simultan erfüllen, d. h., es existieren keine komplexen Nullstellen von  $N(P)$ . Infolgedessen ist für hinreichend kleine Kopplungskonstanten  $g$   $C_2(p) = 0$ . Für kleine  $g$  ist aber auch  $C_3(p)$  eine kleine Korrektur. Führt man nämlich die Integrationen in (5.22) durch, so sieht man, daß  $\frac{1}{g^2} C_3(p)$  eine für alle  $p$  und für alle  $g$  beschränkte Funktion ist. Man kann also für  $\frac{1}{g^2} C_3(p)$  eine von  $g$  unabhängige obere Schranke finden. Dann aber ist  $C_3(p)$  von höherer Ordnung in  $g$  als die in (6.4) beibehaltenen Terme und kann für hinreichend kleine Kopplungskonstanten als Korrektur betrachtet werden.

Da sich  $f_+$  und  $f_-$  in der Umgebung ihrer Schwellen  $E_+$  bzw.  $E_-$  praktisch gleich verhalten und die Nachbarschaft der Schwellen den Hauptbeitrag zu  $Z_+$  bzw.  $Z_-$  liefert, ist für  $\varepsilon_0 \ll E_F$  in sehr guter Näherung

$$Z_-(\vec{P}) = -Z_+(\vec{P}) = Z_0(\vec{P}).$$

Damit ist  $C_1(p)$  im allgemeinen sehr klein. Eine Ausnahme bildet  $C_1(\vec{p}_F, \varepsilon_F)$  und seine Umgebung. In der Nähe der Fermi-Kante ist die Vernachlässigung von  $C_1$  eine schlechte Näherung;  $G(p)$  kann eventuell in der Umgebung der Fermi-Kante gegenüber (6.3) merklich durch den

Beitrag von  $C_1(p)$  modifiziert werden. Wie groß die Abänderung ist, hängt wesentlich davon ab, welche Form  $Z_0(\vec{P})$  als Funktion von  $\vec{P} = \vec{p} + \vec{q}$  hat.

Nun sieht man leicht, daß  $R(\vec{P}, 2E_F \pm 2\varepsilon_0)$  eine um so ausgeprägtere Singularität besitzt, je kleiner  $|P|$  ist. Entsprechend wird  $|\varepsilon_{\pm}(\vec{P}) - E_{\pm}|$  mit wachsendem  $|\vec{P}|$  immer kleiner. Dies also hat zur Folge, daß  $|Z_{\pm}(\vec{P})|$  mit wachsendem  $|\vec{P}|$  immer mehr abnimmt. Die Annahme  $Z_0(\vec{P}) = z_0 \delta^3(\vec{P})$  ist aber gewiß eine zu starke Idealisierung. Eine rohe Abschätzung ergab, daß für  $2m|\vec{P}|p_F < \varepsilon_0$   $Z_0(\vec{P})$  noch merklich von Null verschieden ist. Eine erhebliche Verbesserung der Lösung sollte man erhalten, wenn man approximiert

$$Z_0(\vec{P}) = c e^{-\frac{|\vec{P}|}{\Delta}},$$

wobei  $\Delta$  ein selbstkonsistent anzupassender Parameter der Größenordnung  $\varepsilon_0/2m p_F$  ist, und statt (6.1)

$$\left\{ \begin{aligned} & p_0 - \varepsilon(\vec{p}) + 2\pi g s c \int d^3 \vec{q} v^2 \left( \frac{|\vec{p} - \vec{q}|}{2} \right) e^{-\frac{|\vec{p} + \vec{q}|}{\Delta}} \times \\ & \times G(\vec{q}, 2E_F - p_0) \end{aligned} \right\} G(p) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \quad (6.12)$$

untersucht. Dies soll in einem zweiten Teil geschehen.

### Zusammenfassung

Die Untersuchung unseres Modells hat uns zu folgenden Resultaten geführt:

1. Auch wenn normierbare Lösungen der Bethe-Goldstone-Gleichung existieren, mit anderen Worten, auch wenn die  $K$ -Matrix Singularitäten besitzt, läßt sich die Leiternäherung anwenden, ohne daß innere Widersprüche auftreten. Alle physikalisch wesentlichen Ergebnisse sind konvergent. An die Stelle der einfachen Projektionsoperatoren der Brueckner-Theorie aber treten Spektralfunktionen, die selbst wieder aus einer nichtlinearen Integralgleichung zu bestimmen sind. Sie enthalten eine Aufweichung der Fermi-Kante.

2. Diese Spektralfunktionen stimmen in primitivster Näherung mit den Impulsverteilungsfunktionen der Supraleitungstheorie überein. Auch erhält man eine Energielücke. Eine etwas genauere Rechnung führt zu den Resultaten von PRANGE.

3. Jedoch auch die Ergebnisse von PRANGE sind für allgemeines separables Potential allenfalls dann eine brauchbare Näherung, wenn die Kopplungskonstante klein ist.

Wir betonen, daß sich alle unsere Ergebnisse ausschließlich auf die Leiternäherung beziehen. Da wir über die Qualität dieser Näherung bisher nichts ausgesagt haben, verzichten wir einstweilen darauf, aus unseren Ergebnissen Rückschlüsse auf die Physik der Supraleitung zu ziehen. Wir sehen vielmehr vorläufig unser Modell nur als Test für die bisher verwendeten Näherungen an.

Die Ergebnisse von PRANGE sind bei allgemeinem separablem Potential auch in Leiternäherung nicht in Strenge richtig. Bei schwacher Kopplung sind die Modifikationen, die dadurch hereinkommen, daß auch Paare mit nicht genau entgegengesetztem Impuls wechselwirken, klein, aber doch von der gleichen Größenordnung, wie die Abweichungen der Theorie von PRANGE von der üblichen Supraleitungstheorie. Wir glauben deshalb, daß man den quantitativen Resultaten PRANGES — z.B. der linearen Absenkung der Zustandsdichte an der Fermi-Kante — keine zu große Bedeutung beimessen sollte. Andererseits scheinen uns seine Ergebnisse ein wichtiger Hinweis darauf zu sein, welche qualitativen Abänderungen an den Resultaten von BOGOLIUBOV u. a. eine strenge Theorie mit sich bringt, so z. B. die Auflösung des eindeutigen Zusammenhangs von Einteilchenenergie und -impuls.

Sehr problematisch erscheint uns nach unseren Ergebnissen die Übertragung von Elementen der Supraleitungstheorie in die Kernphysik, wo man es mit starker Wechselwirkung zu tun hat.

Den Herren Professor Dr. J. H. D. JENSEN, Professor Dr. B. STECH, Dr. F. BECK, Dr. G. LÜDERS und Dr. H. ROLLNIK möchte ich für wertvolle Diskussionen danken.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg

## Zerfallsschema und $\beta$ -Spektrum des MsTh1 ( $\text{Ra}^{228}$ )<sup>\*</sup>

Von

GERHARD GOETZE<sup>\*\*</sup>

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Januar 1960)

The  $\beta$ -spectrum of MsTh1 ( $\text{Ra}^{228}$ ) has been measured in a proportional counter in  $2\pi$ - and in  $4\pi$ -geometry. Comparison of these measurements shows that there are no conversion electrons. The  $\beta$ -decay of MsTh1 therefore leads in all cases to the ground level of MsTh2. The Kurie plot is straight from 15 keV up to the upper energy limit of  $E_0 = 55 \pm 3$  keV ( $\log ft = 5.6$ ). The result has been checked by a search for photons emitted by the MsTh1. No  $\gamma$ -rays and no X-rays have been found. The measurements had to be made with a relatively large amount of natural  $\text{Ra}^{226}$  in the sources. — The results do not agree with those of LECOIN, PEREY, TEILLAC and RIOU, who proposed a complex decay scheme for MsTh1.

### I. Einleitung und Problemstellung

Zerfallsschema und  $\beta$ -Spektrum des MsTh1 sind bisher wenig untersucht worden. Eine genaue Untersuchung wird erschwert durch die viel energiereichere Strahlung des MsTh2, das sich mit einer Halbwertszeit von nur 6,13 h aus einem gereinigten MsTh1-Präparat nachbildet. Weiter enthalten die meisten Präparate beträchtliche Mengen des mit dem MsTh1 isotypen natürlichen  $\text{Ra}^{226}$ , dessen Strahlung die Messung der MsTh1-Strahlung sehr erschwert. Die Herstellung eines radium-freien Mesothorpräparates aber erfordert einige Jahrzehnte, wenn man nicht über größere Mengen reiner Thoriumsalze verfügt.

Als erste haben LEE und LIBBY<sup>1</sup> die Zerfallsenergie des MsTh1 bestimmt. Absorptionsmessungen und Messungen mit einem Netzzählrohr in einem zum Draht parallelen Magnetfeld ergaben als Maximalenergie der emittierten Elektronen  $53 \pm 4$  keV. LEE und LIBBY ließen jedoch die Möglichkeit offen, daß dies nicht die obere Grenzenergie eines  $\beta$ -Spektrums, sondern vielleicht die Energie von Konversionselektronen einer nicht beobachteten  $\gamma$ -Strahlung sei.

Weiter scheint die Strahlung des MsTh1 nur noch von einer französischen Gruppe untersucht worden zu sein. LECOIN, PEREY und TEILLAC<sup>2</sup> fanden in der Wilson-Kammer bei niedrigem Druck auf

<sup>\*</sup> Auszug aus einer Marburger Dissertation.

<sup>\*\*</sup> jetzige Anschrift: Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh 35, Pa. (USA).

<sup>1</sup> LEE, D. D., and W. F. LIBBY: Phys. Rev. **55**, 252 (1939).

<sup>2</sup> LECOIN, M., M. PEREY and J. TEILLAC: J. Phys. Radium **10**, 33 (1949).

100 Zerfälle 15 Elektronen mit Energien zwischen 1,5 und 18 keV. LECOIN, PEREY und RIOU<sup>3,4</sup> bestätigten diesen Befund und fanden außerdem  $4 \pm 1,5$  Photonen auf 100 Zerfälle, die sie als Ac-L-Quanten deuteten. Nach dem hiernach vorgeschlagenen Zerfallsschema sollen 15% der Zerfälle des MsTh1 auf ein angeregtes Niveau des MsTh2 bei etwa 30 keV führen. Konversion der nachfolgenden  $\gamma$ -Strahlung liefert die beobachteten Elektronen und Röntgenquanten.  $\beta$ -Teilchen wurden auch für die 85% der Übergänge in den Grundzustand nicht beobachtet, obwohl die obere Grenzenergie hierfür  $E_0 > 30$  keV sein müßte. Für den größten Teil der  $\beta$ -Teilchen dieses Spektrums mußten die Autoren deshalb Energien unter 1,5 keV annehmen (Nachweisgrenze ihrer Wilson-Kammer).

Ein  $\beta$ -Spektrum mit  $E_0 > 30$  keV und einem so hohen Anteil von  $\beta$ -Teilchen mit  $E < 1,5$  keV müßte, falls überhaupt möglich, hoch verboten sein. Dem widerspricht aber, daß sich mit einer Halbwertszeit von  $T = 6,7$  a und einer Zerfallsenergie von etwa 50 keV ein  $\lg ft \approx 5,5$  ergibt, wonach der Zerfall erlaubt wäre. Da somit das Zerfallsschema nicht geklärt und außerdem die Form des  $\beta$ -Spektrums oder der  $\beta$ -Spektren völlig unbekannt war, erschien eine erneute Untersuchung angebracht.

## II. Meßmethoden und Registriereinrichtung

Da nach LECOIN, PEREY, TEILLAC und RIOU<sup>2,3,4</sup> ein komplexes Spektrum erwartet werden mußte, wurde für die eigenen Messungen ein  $4\pi$ -Proportionalzählrohr verwendet. Folgt nämlich einem  $\beta$ -Übergang bei einem merklichen Bruchteil der Zerfälle ein stark konvertierter  $\gamma$ -Übergang, so werden bei dem größten Teil dieser Zerfälle  $\beta$ -Teilchen, Konversionselektronen und Auger-Elektronen (oder Röntgenquanten) gleichzeitig emittiert. Bei einer Messung an festen Präparaten in  $2\pi$ -Geometrie gehen diese Teilchen teils ins Zählvolumen, teils in die Unterlage. Die vielen möglichen Kombinationen der jeweils in das Zählvolumen gelangenden Teilchen ergeben eine komplizierte Energieverteilung, aus der die Form des  $\beta$ -Spektrums nur schwer ermittelt werden kann. Mißt man aber im Proportionalzählrohr an festen Präparaten in  $4\pi$ -Geometrie, d. h. erfaßt man die Energie aller gleichzeitig emittierten Teilchen unabhängig von ihrer Emissionsrichtung, so mißt man die volle Zerfallsenergie und erhält die wahre Gestalt des  $\beta$ -Spektrums<sup>5</sup>.

Proportionalzählrohr, Elektronik und Registriervorrichtung waren dieselben, die bereits von W. BECKMANN und E. HUSTER bei der Unter-

<sup>3</sup> LECOIN, M., and M. PEREY: J. Phys. Radium **10**, 390 (1949).

<sup>4</sup> RIOU, M.: Ann. Phys., Paris **8**, 535 (1953).

<sup>5</sup> BECKMANN, W., u. E. HUSTER: Z. Naturforsch. **10a**, 85 (1955). — BECKMANN, W.: Z. Physik **142**, 585 (1955).



suchung der Strahlung des natürlichen Aktiniums verwendet wurden<sup>5</sup>. Dabei werden die verstärkten Zählrohrimpulse zur Vertikalauslenkung des Leuchtfleckes eines Kathodenstrahloszillographen benutzt. Die der  $\beta$ -Energie proportionalen Auslenkungen werden auf einen kontinuierlich ablaufenden Film photographisch registriert. Zur Impulshöhenanalyse, d.h. zur Ermittlung des Spektrums, wird der Film auf einen Schirm von 100 äquidistanten Strichen projiziert<sup>6</sup>. Diese Art der Registrierung und Auswertung hat gegenüber anderen einige Vorteile:

1.  $\alpha$ -Impulse und die energiereichen  $\beta$ -Impulse des bis zur Messung nachentstandenen MsTh2 können erkannt werden und werden nicht mitgezählt.
2. Die Registrierung dauert nur wenige Minuten, so daß sich während der Meßzeit keine merklichen Mengen MsTh2 nachbilden können.

### III. Herstellung der Präparate und Bestimmung des $\text{Ra}^{226}$ -Gehaltes

Die beiden unmittelbaren Folgeprodukte des MsTh1, sowie die kurzlebigen Folgeprodukte des ThX können chemisch leicht vom MsTh1 abgetrennt werden. ThX ( $\text{Ra}^{224}$ ) jedoch läßt sich chemisch nicht vom MsTh1 trennen. Zusammen mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten Tn und ThA, welche bereits nach 10 min wieder in radioaktivem Gleichgewicht sind, würde es die Aufnahme des MsTh1-Spektrums stören. Da jedoch seine Halbwertszeit nur 3,64 d beträgt, kann man es bis auf geringe Reste aussterben lassen. Zu diesem Zweck befreit man das MsTh1 von seinen übrigen Folgeprodukten und wartet etwa 4 Wochen (etwa 8 Halbwertszeiten des ThX). Das anfangs vorhandene ThX ist danach fast restlos zerfallen. Jedoch wird währenddessen über die neu entstehenden Glieder MsTh2 und RdTh auch wieder ThX nachgebildet. Die Aktivität des ThX durchläuft etwa 28 Tage nach der Fällung der Zwischenglieder MsTh2 und RdTh ein Minimum. Das Verhältnis der Aktivitäten von ThX und MsTh1 beträgt zu diesem Zeitpunkt 3,3%. Ein noch geringeres Verhältnis würde man erhalten, falls man während der 28 Tage das neugebildete MsTh2 und RdTh wiederholt abtrennt, z.B. alle 2 Tage. In diesem Fall ergibt sich ein Verhältnis der Aktivitäten von ThX zu MsTh1 von nur 0,4%. Das Verhältnis geht gegen Null, wenn die nachgebildeten Zwischenglieder ständig aus dem Präparat entfernt werden.

Eine Beimengung von etwa 0,5% ThX-Strahlung in dem zur Messung benutzten Präparat ist tragbar, obwohl zum Zeitpunkt der Messung (20 bis 30 min nach der letzten Abtrennung) das ThX bereits wieder im radioaktiven Gleichgewicht mit seinen unmittelbaren Folgeprodukten Tn und ThA ist und sich das Verhältnis der störenden Aktivitäten zur MsTh1-Aktivität somit auf 1,5% erhöht. Bei allen drei Strahlern

<sup>6</sup> Siehe HUSTER, E.: Z. Physik **136**, 303 (1953).

handelt es sich um  $\alpha$ -Strahler, deren Impulse bei der benutzten Registrierungsmethode (Abschnitt II) einwandfrei identifiziert werden können und somit das MsTh1-Spektrum nicht verfälschen.

Wichtig ist jedoch, daß das MsTh1-Spektrum unmittelbar nach der letzten MsTh2-Abtrennung aufgenommen werden kann, da die MsTh2-Aktivität schon nach 2 Std wieder auf etwa 20% der Gleichgewichtsaktivität angewachsen ist. Die eigenen Messungen konnten innerhalb von 30 min nach der letzten MsTh2-Abtrennung durchgeführt werden. In dieser Zeit wächst das MsTh2 nur auf etwa 5% seiner Gleichgewichtsaktivität an. Eine solche Beimengung stört jedoch wegen der extrem großen Unterschiede in den oberen Grenzenergien nicht sonderlich, da nur relativ wenig  $\beta$ -Impulse des MsTh2 in das interessierende Energiegebiet unterhalb 80 keV fallen.

#### IV. Herstellung der Präparate

Bei der Auswahl der Trennmethode ist zu berücksichtigen, daß ein Zusatz von Trägersubstanzen nicht erlaubt ist, um Selbstabsorption der weichen MsTh1-Strahlung nach Möglichkeit zu vermeiden. Ferner sollen bei der Trennung möglichst keine Verluste an MsTh1 auftreten. Außerdem soll die Trennung verläßlich funktionieren und in relativ kurzer Zeit durchzuführen sein. Deshalb wurden verschiedene Verfahren ausprobiert.

a) *Lösungsmittlextraktion mittels Thenoyltrifluoroazeton (TTA)*<sup>7,8</sup>. TTA reagiert in seiner Enolform in wäßriger Phase mit Metallionen und bildet Chelate. Diese Chelate sind in nichtpolaren Lösungsmitteln löslich und können deshalb aus der wäßrigen Phase extrahiert werden. Der Extraktionskoeffizient hängt von der Art der Metallionen und vom  $p_H$ -Wert der wäßrigen Phase ab. Man kann bei passend eingestelltem  $p_H$ -Wert in Benzol gelöstes TTA durch die wäßrige Phase perlen lassen und z.B. alle Glieder der Th-Zerfallsreihe außer Ra in kontinuierlichem Betrieb entfernen. Es erwies sich jedoch als sehr schwierig, den erforderlichen  $p_H$ -Wert (6 bis 7) über längere Zeit aufrecht zu erhalten. Puffern der Lösungen hätte unerwünschte Materiemengen in die Präparate gebracht. Das zunächst sehr aussichtsreich erscheinende Verfahren mußte aufgegeben werden.

b) *Fällung des MsTh2 und RdTh*. Einer wäßrigen Lösung, welche MsTh1 und seine Folgeprodukte als Chloride enthält, wird  $FeCl_3$  zugesetzt und dann das Fe als Mitreißer für MsTh2 und RdTh als Hydroxyd gefällt. Hierbei treten jedoch beträchtliche Verluste an MsTh1 auf (bis zu 30% der Gleichgewichtsaktivität), da der Niederschlag MsTh1 in Form von  $Ra(OH)_2$  adsorbiert.

c) *Fällung des Radiums (MsTh1)*. Das MsTh1 wird als  $RaCl_2$  aus einer wäßrigen Lösung durch konzentrierte Salzsäure als Konzentrationsniederschlag gefällt. Hierbei traten praktisch keine Verluste an MsTh1 auf. Eine Zugabe von Träger- oder Mitreißersubstanzen war nicht nötig. (Daraus muß wohl auf einen gewissen Bariumgehalt des Präparates geschlossen werden.) Die Trennung kann innerhalb kurzer Zeit durchgeführt werden und ist absolut unkritisch. Diese Methode der Trennung wurde im folgenden bei allen Versuchen benutzt.

<sup>7</sup> HAGEMANN, F.: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 768 (1950).

<sup>8</sup> REID, J. C., and M. CALVIN: AEC-Document; Report MDDC-1405.

### V. Bestimmung des $\text{Ra}^{226}$ -Gehaltes der Präparate

Zwei Präparate standen zur Verfügung. Präparat I hatte eine Aktivität von 0,6 mC und enthielt geringe Mengen inaktiver Fremdschubstanz (Ba) und wurde deshalb nur für die Untersuchung der Wellenstrahlung benutzt. Präparat II enthielt erheblich weniger inaktive Fremdschubstanzen. Von diesem Präparat waren 5 bis 10  $\mu\text{C}$  vorhanden. Es wurde für die Aufnahmen der  $\beta$ -Strahlung verwendet.

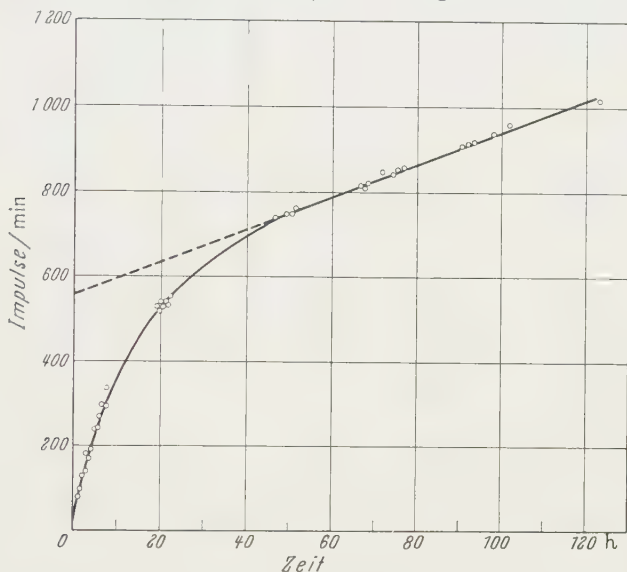


Fig. 1. Bestimmung des  $\text{Ra}^{226}$ -Gehaltes von Präparat II. Anstieg der Aktivität des MsTh 2 und des (Ra B + Ra C)-Komplexes nach der letzten Fällung. Die extrapolierte Gerade liefert die Gleichgewichtsaktivität des MsTh

Der Anteil der  $\text{Ra}^{226}$ -Aktivität in den Präparaten war nicht bekannt und wurde deshalb für beide Präparate bestimmt. Das Radium wurde gefällt und der Niederschlag durch ein Glasfilter von dem Filtrat getrennt. Der Niederschlag wurde in destilliertem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung 28 Tage stehen gelassen. Auf Zwischenfällungen wurde verzichtet, da für die Bestimmung des  $\text{Ra}^{226}$ -Gehaltes eine geringe Restaktivität von ThX nicht stört. Nach 28 Tagen wurde das Radium wieder gefällt. Eine Probe des wiederaufgelösten Niederschlages wurde unter einem Auslösezählrohr fixiert und mit einer Formvarfolie überzogen, um ein Entweichen der Emanation möglichst zu verhindern. Der zeitliche Wiederanstieg der  $\beta$ -Aktivität wurde gemessen. (Die  $\alpha$ -Teilchen der Strahler  $\text{Ra}^{226}$ , Rn, RaA und der noch vorhandenen Reste von ThX, Tn und ThA sowie die  $\beta$ -Teilchen des MsTh1 wurden durch eine Lage Papier vor dem Zählrohrfenster absorbiert.) Fig. 1 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung.

Falls das Präparat kein  $\text{Ra}^{226}$  enthält, müßte die gemessene Zählrate mit der Halbwertszeit des  $\text{MsTh2}$  (6,13 h) ansteigen, nach 60 h den Gleichgewichtswert erreicht haben und von da ab konstant bleiben. Enthält das Präparat jedoch  $\text{Ra}^{226}$ , so wird dieses das  $\text{MsTh1}$  bei allen Fällungsreaktionen begleiten. Hieraus entsteht dann über die Zwischenprodukte  $\text{Rn}$  und  $\text{RaA}$  der Komplex  $\text{RaB} + \text{RaC}$ , der als  $\beta$ -Strahler ebenfalls vom Zählrohr angezeigt wird. In diesem Falle wird die angezeigte Zählrate für Zeiten  $t > 60$  h nicht mehr konstant bleiben, sondern mit der Halbwertszeit des  $\text{Rn}$  (3,825 d) weiteransteigen, bis nach etwa 38 Tagen der Gleichgewichtswert erreicht wird. Dieser weitere Anstieg für Zeiten  $t > 60$  h erfolgt zunächst ebenfalls linear. Extrapoliert man diesen Teil der Kurve ( $60\text{ h} \leq t \leq 100\text{ h}$ ) auf die Zeit  $t = 0$ , so erhält man die Gleichgewichtszählrate  $A_0$  des  $\text{MsTh2}$ , welche gleich der des  $\text{MsTh1}$  ist. Die Gleichgewichtszählrate des Komplexes  $\text{RaB} + \text{RaC}$  läßt sich, nachdem man  $A_0$  ( $\text{MsTh1}$ ) kennt, leicht aus den Meßpunkten für Zeiten  $t > 60$  h berechnen. Aus der Gleichgewichtszählrate  $A_0(\text{RaB} + \text{RaC})$  des Komplexes  $\text{RaB} + \text{RaC}$  folgt unmittelbar die Aktivität des  $\text{Ra}^{226}$ ,  $A_0(\text{Ra}^{226})$ , unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Durchlässigkeit des Zählrohrfensters und Papierabsorbers für die verschiedenen Strahlungen. (Die Massenbelegung von Zählrohrfenster und Absorber betrug zusammen  $10\text{ mg/cm}^2$ ).

Auf diese Weise kann man aus dem Wiederanstieg der  $\beta$ -Aktivität eines gereinigten Präparates das Verhältnis der Aktivität  $A_0(\text{Ra}^{226})$  zur Gesamtaktivität  $A_0(\text{Ra}^{226}) + A_0(\text{Ra}^{228})$  bestimmen. Für das Präparat I ergab sich dies Verhältnis zu 45 %, für das Präparat II zu 38,5 %. Da das  $\text{Ra}$  nur einmal unmittelbar vor der Messung gefällt wurde, war die Trennung nicht vollständig. Das Präparat enthielt noch geringe Mengen  $\text{MsTh2}$ , wie aus der endlichen Aktivität zur Zeit  $t = 0$  zu erkennen ist. Für die Bestimmung des  $\text{Ra}^{226}$ -Gehaltes ist das jedoch unwesentlich. Bei allen anderen Messungen wurde das  $\text{Ra}$  nach 28 Tagen zweimal kurz hintereinander gefällt. Die Präparate enthielten danach weniger als 0,2 % der Gleichgewichtsaktivität an  $\text{MsTh2}$ .

## VI. Untersuchung des $\text{MsTh1}$ auf eine eventuell vorhandene Wellenstrahlung

Bei der Trennung des  $\text{MsTh1}$  von seinen Folgeprodukten durch Fällung des  $\text{RaCl}_2$  wird auch das  $\text{Ra}^{226}$  von allen Folgeprodukten befreit. Diese wachsen dann mit der Halbwertszeit des  $\text{Rn}$  so langsam wieder an, daß sie bei der  $\text{MsTh1}$ -Messung nicht stören. Die  $\alpha$ -Teilchen des  $\text{Ra}^{226}$  selbst stören ebenfalls nicht, da zur Messung der Wellenstrahlung das Präparat von außen vor das Fenster des Proportionalzählrohres gebracht wird, welches alle  $\alpha$ -Teilchen absorbiert.



a) *Registrierung durch kontinuierlich ablaufenden Film.* Das gereinigte Präparat I, welches nur MsTh 1 und  $\text{Ra}^{226}$  enthält, wurde von außen vor dem Fenster des Proportionalzählrohres fixiert. Zwischen Präparat und Zählrohrfenster war eine Bleiblenke so angebracht, daß Strahlung nur durch das Fenster in das aktive Zählvolumen gelangen konnte.

Das aufgenommene Energiespektrum ist in Fig. 2 dargestellt. Es zeigt eine ausgeprägte Linie bei 12 bis 13 keV. Bis zur Energie von 80 keV findet sich keine weitere Linie mehr. Hierzu muß allerdings

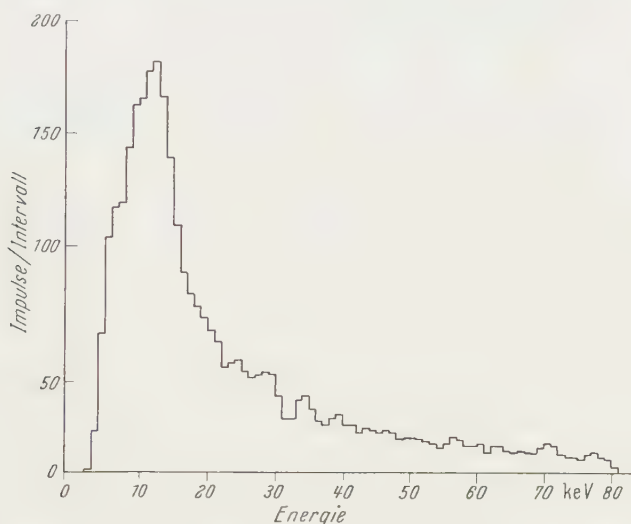


Fig. 2. Energiespektrum der Wellenstrahlung eines gereinigten MsTh 1-Präparates mit einem Anteil von 45%  $\text{Ra}^{226}$ -Strahlung (Meßbereich  $E \leq 80$  keV)

gesagt werden, daß bei dem gewählten Meßverfahren (s. S. 349) die Auswertung langwierig und mühsam ist. Dadurch erklärt sich die relativ geringe Zahl der Impulse je Energieintervall. Eine sehr schwache Linie könnte sich bei dieser Methode vielleicht nicht genügend vom Untergrund abheben. Deshalb wurde ein zweites Verfahren angewandt, das die Auswertung größerer Meßraten gestattet.

b) *Registrierung mittels Synchroskop.* Die Anordnung des Präparates war die gleiche wie oben beschrieben. Die verstärkten Zählrohrimpulse wurden wiederum auf die Vertikalablenkung des Kathodenstrahloszillographen geschaltet. Die Horizontalauslenkung wurde durch die Impulse selbst angestoßen, so daß die Anordnung als Synchroskop arbeitete. Das Schirmbild des Oszillographen wurde photographiert. Die Belichtungsdauer betrug für jede Aufnahme 3 min. Bei einer Zählrate von 3300 Imp./min wurden somit je Aufnahme rund  $10^4$  Impulse registriert. 30 solcher Aufnahmen wurden photometriert und verglichen. Es zeigte sich wiederum nur eine einzige Linie bei 12 bis 13 keV.



c) *Diskussion der Linie bei 12 bis 13 keV.* Zu dieser Linie können mehrere Anteile beitragen, die das Proportionalzählrohr nicht auflöst:

1. Bei der Messung (20 bis 30 min nach der Abtrennung des MsTh2) ist die MsTh2-Aktivität bereits wieder auf 5 bis 6% der Gleichgewichtsaktivität angewachsen. Bei dem Zerfall des MsTh2 treten mehrere  $\gamma$ -Linien mit Energien zwischen 58 und 970 keV auf. Konversion dieser  $\gamma$ -Strahlung in der *L*-Schale des RdTh führt zur *L*-Röntgenstrahlung des Thoriums mit einer Energie von 12,9 keV.

2. In dem verwendeten Präparat wird durch Konversion der  $\gamma$ -Strahlung des Ra<sup>226</sup> die *L*-Röntgenstrahlung des Rn von 12,0 keV angeregt.

3. Falls beim MsTh1 ein bisher unerkannter, stark konvertierter  $\gamma$ -Übergang vorliegen sollte, so könnte zu der beobachteten Linie auch eine *L*-Strahlung des Ac (12,6 keV) beitragen.

Da zu der Linie bei 12 bis 13 keV somit mehrere Strahlungen beitragen, liefert diese Messung keine Entscheidung darüber, ob beim MsTh1 ein stark konvertierter  $\gamma$ -Übergang existiert oder nicht. Diese Entscheidung ermöglicht aber der im folgenden beschriebene Versuch.

d) *Zeitlicher Anstieg der Wellenstrahlung.* Eine Messung der Wellenstrahlung an einem gereinigten Präparat, welches *nur* MsTh1 enthält, würde eine eindeutige Aussage über die Existenz einer Ac-*L*-Strahlung ermöglichen. Solch eine Messung wäre aber selbst dann kaum möglich gewesen, wenn Ra<sup>226</sup>-freie Präparate verfügbar gewesen wären. Von der Fällung bis zur Fixierung des filtrierten Präparates vor dem Zählrohr vergeht immer eine gewisse Zeit, in der die MsTh2-Aktivität wieder anwächst.

Jedoch erschien auch eine Messung an einem mit Ra<sup>226</sup> verunreinigten Präparat aussichtsreich. Der Ra<sup>226</sup>-Gehalt war bestimmt worden, und die Strahlung des Ra<sup>226</sup> ist aus der Literatur bekannt. Der Anteil der Strahlung des Ra<sup>226</sup> und seine Energieverteilung kann somit berechnet werden. Der  $\alpha$ -Zerfall des Ra<sup>226</sup> führt in etwa 6% der Zerfälle auf ein angeregtes Niveau des Rn bei 186 bis 188 keV. Der nachfolgende  $\gamma$ -Übergang ist zu 90% konvertiert. Aus dem angegebenen Konversionskoeffizienten berechnet man unter vernünftigen Annahmen über die Fluoreszenzausbeuten, daß das Ra<sup>226</sup> unmittelbar nach der Abtrennung des MsTh2 etwa 1,4% der Gleichgewichtsaktivität des MsTh2 zur Wellenstrahlung des Präparates I beiträgt. Das kann geprüft werden, indem man den zeitlichen Anstieg der Aktivität mißt und auf den Zeitpunkt der letzten Fällung ( $t=0$ ) extrapoliert.

Das Meßergebnis kann durch eine Messung überprüft werden, bei der die Strahlung durch eine Silberfolie gefiltert wird, welche eine Strahlung von 12 keV vollständig absorbiert. Berücksichtigt man die Absorption der übrigen Strahlung des Ra<sup>226</sup> in der gewählten Folie, so sollte

die Strahlung des Radiums auf etwa 1% der Gleichgewichtsaktivität des MsTh 2 geschwächt werden. Falls also *keine* Ac-L-Strahlung als Folge des MsTh 1-Zerfalls existiert, so müßte man für  $t=0$  ohne Filter 1,4%, mit Filter 1,0% der Gleichgewichtsaktivität des MsTh 2 messen. (Die Absorption im Zählrohrfenster ist dabei berücksichtigt.) Die angegebenen Zahlenwerte sind nicht sehr genau, da die der Berechnung zugrunde gelegten Literaturangaben etwas schwanken. Trotzdem ermöglichen sie eine sichere Entscheidung. Nach LECOIN, PEREY und

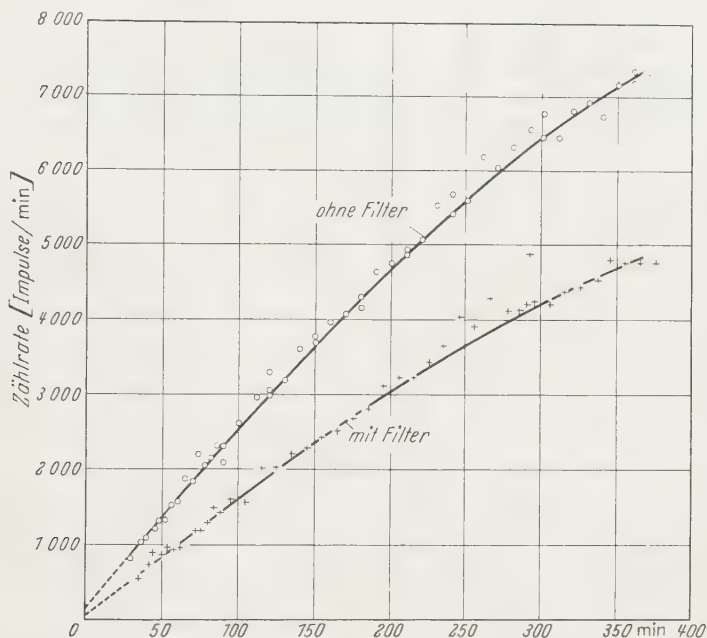


Fig. 3. Anstieg der Zählrate eines MsTh 1-Präparates nach der Fällung mit und ohne Ag-Filter

RIOU<sup>3,4</sup> sollen ja auf 100 Zerfälle des MsTh 1 etwa  $4 \pm 1,5$  Ac-L-Quanten emittiert werden. Träfe dies zu, so müßte für  $t=0$  der Unterschied der Zählraten ohne und mit Ag-Filter nicht 0,4%, sondern etwa 4,5% der Gleichgewichtsaktivität des MsTh 2 betragen.

Das gereinigte Präparat I wurde vor dem Fenster des Proportionalzählrohres fixiert und die Zählrate (ohne Berücksichtigung der Energieverteilung) als Funktion der Zeit gemessen. Auf gleichzeitige Energiebestimmung der gezählten Quanten konnte verzichtet werden, da die durch Extrapolation zu ermittelnde Anfangsaktivität sich nur zusammensetzt aus dem nach Intensität und Energie bekannten Anteil der Wellenstrahlung des  $\text{Ra}^{226}$  und, unter Umständen, einem Anteil, der von einer Ac-L-Strahlung des MsTh 1 herrührt. (Nach den unter VI beschriebenen

Messungen gibt es keine unkonvertierte  $\gamma$ -Strahlung des MsTh1 mit bisher nicht bekannter Energie.)

Der Anstieg der Zählrate ohne und mit Filter wurde über 7 Std gemessen. Fig. 3 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. Die ausgezogenen Kurven sind unter der Annahme errechnet, daß keine Ac-L-Quanten emittiert werden.

Aus der Messung ergibt sich, daß die Anfangsaktivität

ohne Filter  $1,34 \pm 0,33\%$ ,

mit Filter  $0,77 \pm 0,51\%$

der Gleichgewichtsaktivität des MsTh2 beträgt. (Diese wurde aus den Meßpunkten unter Berücksichtigung des Ra-Gehaltes des Präparates berechnet. — Die angegebenen Fehlergrenzen ergeben sich aus der Unsicherheit der Extrapolation.)

Die Differenz der beiden Meßwerte beträgt also unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen maximal 1,4%, keinesfalls aber 4,5%. Die Meßwerte stimmen außerdem gut mit den Werten überein, die für den Ra<sup>226</sup>-Gehalt des Präparates allein abgeschätzt wurden. Man darf also schließen, daß dem  $\beta$ -Zerfall des MsTh1 kein konvertierter  $\gamma$ -Übergang folgt. Sollte ein solcher Übergang doch existieren, so ist er sicher ganz erheblich schwächer am Zerfall beteiligt, als von genannten Autoren angegeben wird.

## VII. $\beta$ -Spektrum

Danach war zu erwarten, daß der  $\beta$ -Zerfall des MsTh1 ausschließlich auf den Grundzustand des MsTh2 führt. Trotzdem wurde das  $\beta$ -Spektrum vorsichtshalber auch in  $4\pi$ -Geometrie im Proportionalzählrohr aufgenommen.

Als Präparatunterlage dienten Formvarfolien, die mit einer elektrisch leitenden Silberschicht überzogen waren. Die totale Massenbelegung der Folien betrug etwa  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Die Folien wurden nach einem von LANGER<sup>9</sup> angegebenen Verfahren mit einer 5%igen Insulinlösung (40 iE/ml) behandelt, um eine gleichmäßige Verteilung des Präparates auf der Folie mit möglichst kleinen Kristallen zu erreichen. Danach wurde ein Tropfen des gereinigten Präparates II, bei welchem alle 2 Tage eine Zwischenfällung durchgeführt worden war, auf die Folie gebracht. Der größere Teil des Tropfens wurde vorsichtig wieder abpipettiert. Die Konzentration war so bemessen, daß auf der Folie eine für das Zählrohr geeignete Aktivität von etwa 1 nC verblieb. Die noch feuchte Folie wurde in einem Exsiccator bei einem Druck von einigen Torr getrocknet. Gefrieren beim Abpumpen wurde durch eine Heizwendel verhindert. Die Folie mit der darauf befindlichen Aktivität

<sup>9</sup> LANGER, L.M.: Rev. Sci. Instrum. **20**, 216 (1949).

wurde anschließend zur Messung in das Zählrohr gebracht. Etwa 30 min nach der letzten Fällung des Radiums konnte die Registrierkamera eingeschaltet werden.

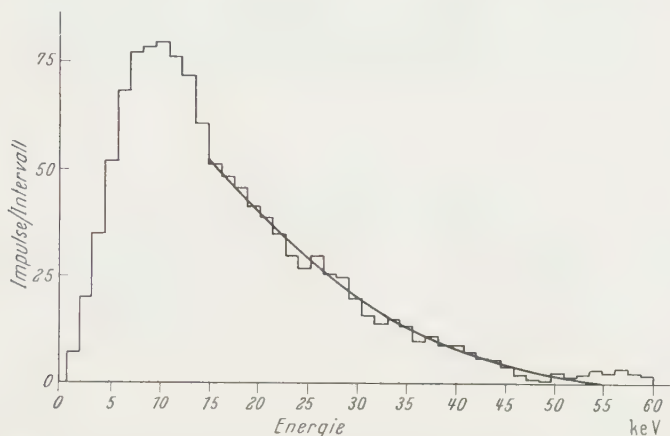


Fig. 4.  $\beta$ -Spektrum des MsTh 1, aufgenommen in  $2\pi$ -Geometrie. Das Maximum bei etwa 12 keV ist durch Konversionsröntgenstrahlung der Verunreinigung bedingt

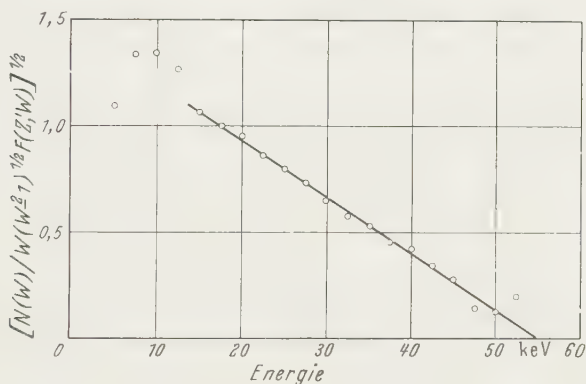


Fig. 5. Kurie-Diagramm zu Fig. 4

Gemessen wurde in der Reihenfolge:

1. auf der Präparatseite der Folie,
2. in  $4\pi$ -Geometrie,
3. auf der Folienrückseite.

Danach wurde die Folie aus dem Zählvolumen herausgeschoben, als Eichlinie die  $\gamma$ -Linie des RaD bei 46,5 keV aufgenommen und zum Schluß der Nulleffekt bestimmt.

Bei nicht-komplexem  $\beta$ -Zerfall ist die Messung in  $2\pi$ -Geometrie auf der Präparatseite der Folie am zuverlässigsten. Das hier gewonnene

Energiespektrum ist in Fig. 4 dargestellt. (Das Energiespektrum des Nulleffektes ist nach Normierung auf gleiche Filmlänge abgezogen. Impulse von  $\alpha$ -Teilchen blieben unberücksichtigt.) Fig. 5 zeigt das Kurie-Diagramm, berechnet aus der ausgezogenen Kurve in Fig. 4. Das Kurie-Diagramm ist oberhalb 15 keV eine Gerade. Es liefert eine obere Grenzenergie von  $E_0 = 55 \pm 3$  keV. Daraus und aus der Halbwertszeit von  $T = 6,7\text{a}$  folgt  $\log ft = 5,6$ . Das entspricht einem erlaubten Übergang.

Wie Fig. 5 zeigt, wurden zwischen 7 und 15 keV mehr Teilchen gezählt, als einem geraden Kurie-Diagramm entspricht. Sehr wahrscheinlich rührt dieser Überschuß an Impulsen von  $L$ -Röntgenquanten her, die bei der Konversion der  $\gamma$ -Strahlung im Gefolge des MsTh 2-Zerfalles entstehen. (Zwischen letzter Fällung und Messung ist die MsTh 2-Aktivität wieder bis auf etwa 5 % ihres Gleichgewichtswertes angewachsen.) — Unterhalb 7 keV wurden, wegen der Absorption im Präparat, zu wenig Teilchen gefunden.

Der Untergrund (Fig. 4) zwischen 50 und 60 keV — oberhalb 60 keV wurde nicht gemessen — dürfte vom nachgewachsenen MsTh 2 stammen, welches in diesem Bereich seine stärksten Elektronenlinien hat.

Die Messungen in  $4\pi$ -Geometrie und auf der Folienrückseite ergaben ebenfalls Kurie-Diagramme mit  $E_0 = 55$  keV. Wegen der Absorption in der Folie gehen jedoch die Kurie-Diagramme erst bei etwas höherer Energie in eine Gerade über als in Fig. 5.

Die Messung des  $\beta$ -Spektrums zeigt also ebenso wie die Untersuchung der Wellenstrahlung, daß das Zerfallsschema des MsTh 1 nicht komplex ist, sondern daß sein  $\beta$ -Zerfall direkt auf den Grundzustand des MsTh 2 führt.

Herrn Professor Dr. E. HUSTER danke ich für Anregung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. W. WALCHER für sein stetes Interesse, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für materielle Unterstützung.

Weiter bin ich Herrn Professor HOUTERMANS und Herrn Professor KOPFERMANN für die Überlassung von MsTh 1-Präparaten verpflichtet.



Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln

## Eine empfindliche magnetische Waage zur Bestimmung kleiner Suszeptibilitätsdifferenzen\*

Von  
D. GEIST

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Januar 1960)

For a determination of the *carrier* susceptibility in a semiconductor sample it is necessary to measure the susceptibility *difference* between different doped samples. The present article describes a susceptibility balance (torsion pendulum) for difference measurements between 140 and 300° K in vacuo. A permanent magnet with cylindrical yoke is used. The achievable accuracy of the susceptibility *difference* amounts to  $\pm 0.03\%$  of the *whole* susceptibility. The smallest detectable difference in mass susceptibility is  $\Delta\chi = 3 \cdot 10^{-11}$  cgs<sub>m</sub> (according to the paramagnetism of  $3 \cdot 10^{15}$  electron spins at 140° K).

### A. Einleitung

Zur Bestimmung des Trägeranteils oder Störstoffanteils der magnetischen Suszeptibilität eines Halbleiters ist es erforderlich, Suszeptibilitäts*differenzen* verschiedener Präparate mit hoher Genauigkeit zu ermitteln. Eigene Untersuchungen<sup>1,2,3</sup> erfolgten mit einer speziell gebauten „Waage“ in Gestalt eines Torsionspendels. Die Wahl dieses Verfahrens wurde in der Einleitung einer früheren Arbeit<sup>1</sup> eingehend begründet. Hier soll über Konstruktion und Eigenschaften der Meßanlage berichtet werden.

Die magnetische Massensuszeptibilität  $\chi$  diamagnetischer fester Körper liegt meist um  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  cgs<sub>m</sub>, speziell die Elementhalbleiter am unteren Ende dieses Bereiches. Ziel war, Suszeptibilitäts*unterschiede verschiedener solcher* Präparate von etwa 1% noch mit einer Genauigkeit von 1 bis 10% festzustellen. Diese Forderungen überschreiten Genauigkeit und Empfindlichkeit der meisten bekannten Waagen für feste Stoffe<sup>4,5</sup>.

Die im folgenden beschriebene Waage arbeitet als Torsionspendel nach der Faraday-Methode<sup>5</sup>; der Aufhängefaden bestimmt die Empfindlichkeit. Der Präparathalter ist zusammen mit den *beiden* Präparaten

\* Habilitationsschrift (Teilauszug) Universität zu Köln 1958/59.

<sup>1</sup> GEIST, D.: Z. Physik **157**, 335 (1959).

<sup>2</sup> GEIST, D.: Z. Physik **157**, 490 (1960).

<sup>3</sup> GEIST, D.: Z. Physik **158**, 123 (1960).

<sup>4</sup> BATES, L. F.: Modern magnetism. Cambridge: Cambridge University Press

1951.

<sup>5</sup> SELWOOD, P. W.: Magnetochemistry, p. 26 ff. 2. Aufl., New York: Interscience Publishers Inc. 1956. — Fußnoten 1 bis 4 aus<sup>1</sup>.

(*R, R* Fig. 1) nahezu magnetisch neutral, so daß der Meßbereich für die Kraft nur den Suszeptibilitätsdifferenzen zu entsprechen braucht. Zu einer einzelnen vollständigen Bestimmung einer solchen Differenz müssen verschiedene Präparate nacheinander gemessen werden; die erforderliche Zeit beträgt 20 Std für die beiden Temperaturen 290 und 141° K. Die Reproduzierbarkeit aller Einstellungen während dieser Zeit muß wenigstens  $10^{-4}:1$  betragen.

## B. Magnet

Ein Permanentmagnet (Fig. 1) liefert das erforderliche Feld\*. Die Konstanz wird durch Temperaturregelung (Luftstrom) auf  $\pm 1^\circ \text{C}$  erreicht (Temperaturkoeffizient des Dauermagnetmaterials  $< 1\%$  pro  $100^\circ \text{C}$ ); der Magnet bleibt dauernd magnetisiert. Feld Null am Probenort wird durch Wegfahren des Magneten (Masse 200 kg) erreicht; er ist auf drei Rollen gelagert, die auf gehärteten und geschliffenen Stahlstäben laufen\*\*. Zwei der

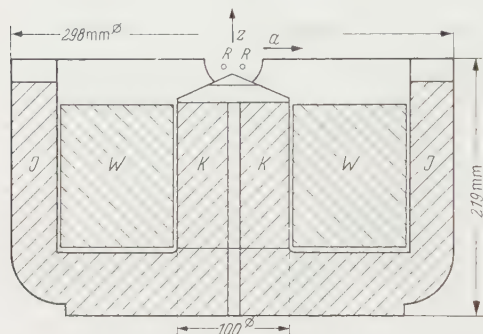


Fig. 1. Querschnittsskizze des Permanentmagneten, eine Hälfte. *K* Dauermagnetkern\*\*\*, *J* Joch (Dynamoguß). *P* Polschuh (Hyperm 0). *W* Magnetisierungswicklung, etwa 1270 Wd., Cu-Lack 2,2 mm Ø; Widerstand 3,36 Ω; bei einer Magnetisierung mit 33 Amp verursachte Temperaturerhöhung der Wicklung:  $10^\circ \text{C}$ . *R, R* Präparate. Energieprodukt  $3,66 \cdot 10^6$  OeGauß (optimal wäre  $3,8 \cdot 10^6$ ). Feldstärkemaximum 6930 Gauß

Feld Null am Probenort wird durch Wegfahren des Magneten (Masse 200 kg) erreicht; er ist auf drei Rollen gelagert, die auf gehärteten und geschliffenen Stahlstäben laufen\*\*. Zwei der Rollen besitzen schräge Flanken sowie innen Radial- und Axialkugellager, um jedwedes (erwiesenermaßen schädliche) axiale

Spiel zu vermeiden. Die Lage des Magneten (*b*-Koordinate, senkrecht zur Zeichenebene in Fig. 1) wurde mit einem Meßokular festgestellt.

Für brauchbare Reproduzierbarkeit ist es ferner wesentlich, daß die magnetische Kraft auf die Präparate (*R, R* Fig. 1) möglichst wenig von deren Lage zwischen den Polen (*P*) abhängt. In Richtung *b* (senkrecht zur Zeichenebene Fig. 1) erreicht man Konstanz durch hinreichende Länge (5 cm) der dachförmigen Polschuhe. In Richtung *a* (Bewegungsrichtung der Präparate bei einem Waagenausschlag) muß die Konstanz durch passende Formgebung erreicht werden.

\* Herrn Professor Dr. H. LANGE danke ich für seine Anregungen bei der Konstruktion des Magneten.

\*\* Die Herstellung der Stäbe und Rollen wurde durch Vermittlung von Herrn Dr. BAYER von der Fa. Filter-Knecht, Stuttgart-Bad Cannstatt ausgeführt.

\*\*\* Von Herrn Dr. DANNÖHL, Deutsche Edelstahlwerke Bochum, durch Vermittlung von Herrn Professor Dr. LANGE freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Das einzige statische ebene Magnetfeld  $H$  im Vakuum, das längs einer Geraden konstante Kraftwirkung auf einen Probenkörper (Volumen  $V$ , Volumsuszeptibilität  $\kappa$ ) zeigt, hat in Polarkoordinaten  $r, \varphi$  ( $a, z$ -Ebene, Fig. 1) die Feldkomponenten<sup>4</sup> ( $A$  Konstante)

$$H_r = \text{grad}_r v \quad \text{und} \quad H_\varphi = \text{grad}_\varphi v, \quad \text{wo} \quad v = (Ar)^{\frac{3}{2}} \sin^3 \varphi/2 \quad (1)$$

ist. Die Kraft hat die Richtung des Radiusvektors  $r$  (senkrecht zur Achse  $b$ ) und ist dem Betrage nach konstant

$$K = \mu_0 \kappa (9/8) A^3 V(r/r). \quad (2)$$

Dann besteht zwischen Lagekoordinate  $a'$  und Feldstärke  $H$  die Beziehung

$$a' = a_0 + c H^2 \quad (a_0, c \text{ und } C \text{ Konstante}). \quad (3)$$

In diesem idealen Falle ist die konstante Kraft  $K'$

$$K' = C dH^2/da' = (C/c) d(a' - a_0)/da' = C/c. \quad (4)$$

Weicht  $a$  von seinem idealen Wert  $a'$  um  $y$  ab, so wird wegen

$$a' = a + y; \quad y \ll a, a'; \quad da' \approx da$$

die tatsächliche Kraft

$$K = \left(-\frac{C}{c}\right) \left(\frac{da}{da'} + \frac{dy}{da}\right) = K' + \Delta K \quad (5)$$

und der relative Kraftfehler (vgl. Tabelle 1)

$$\frac{K - K'}{K'} = \frac{\Delta K}{K'} = \frac{dy}{da}. \quad (6)$$

Tabelle 1. *Feldverlauf des Magneten, eine Flanke*

(Feldstärke  $H$  proportional der Hall-Spannung  $U$ ;  $H/U = 9,3 \text{ kOe/mV}$ ).

Flanke 1;  $a_{01} = 1,22 \text{ cm}$ ;  $c_1 = 4,47 \cdot 10^{-6}$  ( $H$  in  $\mu\text{V}$  Hall-Spannung)

Hall-Spannung $U \mu\text{V}$	Lagekoordinate $a \text{ cm}$	theor. $a' \text{ cm}$	$y =$ $a' - a$	$dy/da$
500	2,22			
520	2,36			
540	2,48	2,52	0,04	
560	2,60	2,62	0,02	-0,17
580	2,72	2,72	0,00	-0,17
600	2,83	2,83	0,00	0,00
620	2,94	2,94	0,00	0,00
640	3,05	3,05	0,00	0,00
660	3,17	3,16	-0,01	-0,08
680	3,285	3,29	0,005	0,04
700	3,41	3,41	0,00	-0,04
720	3,565	3,54	-0,025	-0,16
740	3,77			
744	3,965			

Die Konstanten  $a_0$  und  $c$  sind so gewählt, daß gemessene und gerechnete Lagekoordinate für die Punkte mit 640 und 700  $\mu\text{V}$  Hall-Spannung übereinstimmen.

Der in Fig. 1 gezeigte Dachwinkel von  $18^\circ$  für die Polschuhe entstammt einer Skizze gemäß (1) für  $H = 5000 \text{ Oe}$  bei 2 cm Feldlinienlänge und  $9A^3/4 = 10^7 (\text{Oe})^2/\text{cm}$ . Nach Abfräsen der Schneide ergab sich der in Tabelle 1 angegebene Feldverlauf (Hall-Effekt-Meßplatte,  $18,6$

kGaußmA/mV), und der in Fig. 2 dargestellte Kraftverlauf. Die Bereiche nahezu konstanter Kraftwirkung umfassen je 6 bis 7 mm, ihr

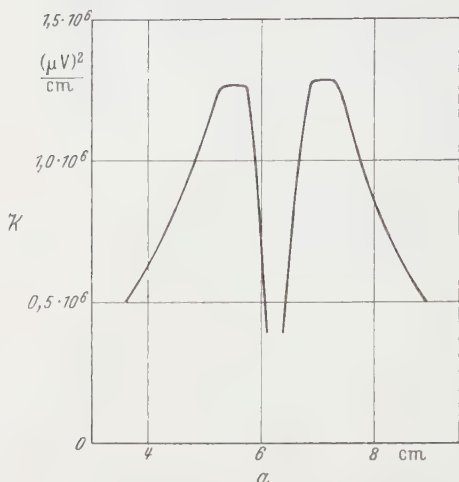


Fig. 2. Dauermagnet. Verlauf der vom inhomogenen Feld auf ein Präparat ausgeübten Kraft. Abszisse: Lagekoordinate  $a$  in cm. Ordinate:  $K \sim H(1H/1a)$  in relativen Einheiten

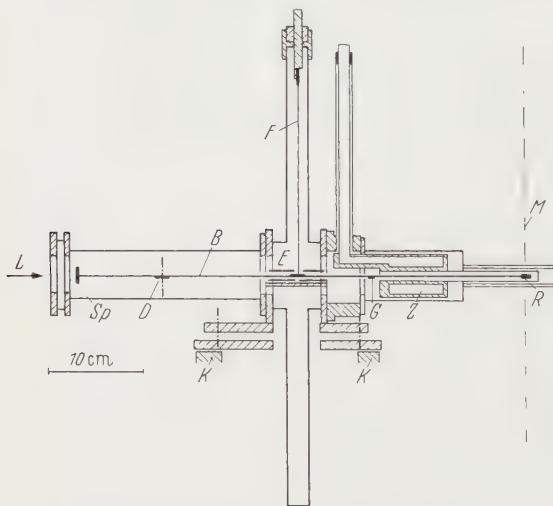


Fig. 3. Schnitt durch die Torsionswaage.  $R$  Präparate,  $M$  Achse des Magneten ( $z$ -Richtung).  $Z$  Kühlzelle.  $G$  Justiergewicht zum Einstellen der Horizontallage des Balkens bei veränderter Präparatmasse.  $K$  Konsole, obere Platte neigbar zum Senkrechtstellen des Aufhängefadens  $F$  (Quarz, versilbert).  $E$  „Elektrometer“.  $B$  Balken ( $2 \times 1$  mm  $\varnothing$  Quarzrohr, versilbert, um elektrostatische Aufladung zu vermeiden).  $D$  Dämpfungslügel, Feinsilberblech, eisenfrei (!), zwischen den Polen eines kleinen Hilfsmagneten.  $Sp$  Spiegel.  $L$  Lichtzeigerablesung

Abstand beträgt 16,6 mm. Es erschien ungerechtfertigt, diesen Verlauf durch raffiniertere Formgebung verbessern zu wollen. Durch (1) ist das Feld bereits festgelegt, insbesondere auch in Richtung  $z$  (Fig. 1), in der nicht gleichzeitig mit  $a$  völlige Konstanz vorliegen kann.

### C. Torsionspendel („Waage“)

Es werden nur die für Konstanz, Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit wesentlichen Angaben gebracht (letztere im folgenden Abschnitt). Der Waagebalken  $B$  (Fig. 3) trägt am Ende  $R$  den Probenhalter (Fig. 4) mit den beiden Proben

$R$ , am Ende  $Sp$  einen Spiegel zur Überwachung der Balkenbewegung (mittels Fadenkreuz und Skala).

Ohne Schwerpunktsverschiebung kann der Balken nur Drehbewegungen in der Horizontalebene ausführen. Neigungen sind mit nur ganz geringen Schwerpunktsverschiebungen verknüpft und können deshalb auch auftreten. Beide Bewegungsarten erlaubt der genannte Spiegel zu überwachen. Verschiebungen des Balkens erfordern Auslenkungen des Aufhängefadens, so daß eine Hebung des Schwerpunkts auftritt. Die am Balken beim Meßvorgang auftretenden Kräfte reichen für solche Verschiebungen nicht aus. Es wurde deshalb darauf verzichtet, solche Bewegun-

gen beobachtbar zu machen. Durch den nach unten wiesenden Arm wird die gesamte Apparatur mittels rotierender und Öldiffusionspumpe auf besser als  $10^{-4}$  mm Hg evakuiert, sonst treten Störkräfte auf infolge Radiometereffekt sowie Gasdesorption und -adsorption. Zum Abkühlen auf  $140^\circ$  K wird die spezielle, horizontal liegende Kühlzelle mit flüssigem Sauerstoff gefüllt. Zum Wärmeaustausch wird 1 min lang eine kleine dosierte Menge getrocknetes Gas eingelassen. Die Messung erfolgt zwischen der dritten und neunten Minute nach dem Abpumpen dieses Gases. Zur Ermittlung der erzielten Temperatur war in einem getrennten Versuch ein Thermoelement direkt an einer Probe angebracht.

Zur Kraftmessung diente eine Nullmethode: Die Kompensation der auf die Proben wirkenden magnetischen Kraft wird durch die bei  $E$  liegende quadrantelektrometerartige Anordnung bewerkstelligt. Der Balken ist mit der Elektrometernadel fest verbunden und liegt an Punkt  $M$  der Schaltung Fig. 5. Die kleine Differenzspannung  $U_{MM'}$  ändert sich linear mit der Kraft. Die Spannung  $U_{AB}$  zwischen den beiden Quadrantenpaaren ( $A$  und  $B$ ) wurde mittels Normalelement überprüft. Zur Herstellung der zylindrischen Proben wurden die quadratischen (etwa  $4,5 \times 4,5 \times 6$  mm), sehr spröden Silizium- und Germanium-Rohlinge mit heißhärtendem Araldit (Ciba AG, Basel) zwischen 2,3 mm Messingbolzen geklebt und auf der Drehbank rundgeschliffen\*.

Durch Ätzen (Lösung S2 für Germanium<sup>6</sup>, CP 4 für Silizium<sup>7</sup>) wurde

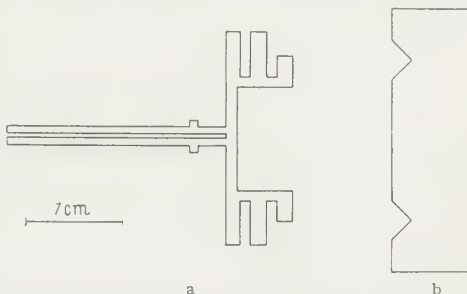


Fig. 4. a Präparathalter aus Molybdänblech. Blechschnitt. b Schablone zum Biegen des Halters, Seitenansicht. Der Abstand der Nuten bestimmt den Abstand der Präparate

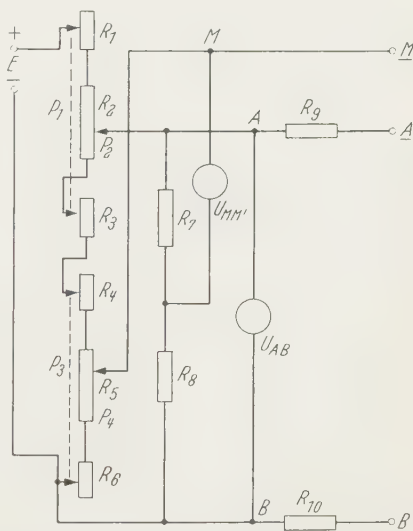


Fig. 5. Spannungsversorgung für das Elektrometer der magnetischen Waage.  $E$  Stabilisierte Gleichspannung.  $R$  und  $P$  Widerstände und Potentiometer.  $U$  Voltmeter.  $R_1, R_3$  starr gekoppelt, ebenso  $R_4, R_6$

\* Herrn Mechanikermeister BRAUNE danke ich für die sorgfältige Ausführung der Rundschleifarbeit. — Vgl. Tabelle 1 und 2 aus<sup>1</sup> und Tabelle 1 und 2 aus<sup>2</sup>, Zeile 9 und 10.

<sup>6</sup> GEIST, D., u. E. PREUSS: Z. angew. Physik 9, 526 (1957).

<sup>7</sup> HAYNES, J. R., and W. SHOCKLEY: Phys. Rev. 81, 838 (1953), Fußnote 15.



schließlich die Masse in das Intervall 199 bis 202 mg gebracht und mit der Mikrowaage auf  $1/100$  mg ( $1:10^{-5}$ ) genau bestimmt. (Vgl. Tabelle 1 und 2 aus<sup>1</sup> und Tabelle 1 und 2 aus<sup>2</sup>, Zeile 11). Der Probenhalter (Fig. 4a) ist aus 0,1 mm Molybdänblech gefertigt und wird durch Biegen nach der Schablone (Fig. 4b) der Probenform angepaßt; die Probenlage ist ebenso bestimmt wie in der Geometrie die Lage eines Kreiszylinders durch vier Gerade; in Balkenrichtung bestimmt ein Anschlag die Lage. Der Probenabstand beträgt entsprechend dem Kraftverlauf (Fig. 2) 16,6 mm. Der Molybdänhalter ist im Quarzrohr festgeschmolzen (Stabilität bei Temperaturänderungen). Form und Masse des paramagnetischen Halters müssen (durch Schleifen und Ätzen) so gestaltet werden, daß zusammen mit den diamagnetischen Proben eine zur Magnetmitte gerichtete, aber möglichst geringe Kraft (Empfindlichkeit!) resultiert (Fig. 6).

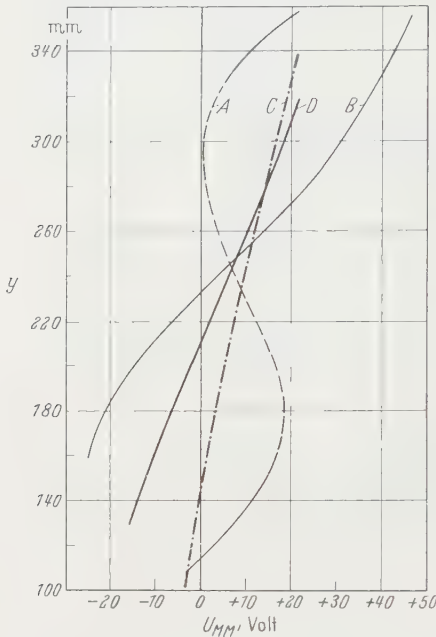


Fig. 6. Eichkurven der Waage. Zustand bei den Messungen: C ohne Feld, D im Feld (nach 15maliger Bearbeitung des Ausgangsbleches). — Fehlerhaft: A Mitte des Präparathalters zu diamagnetisch, B zu paramagnetisch. —  $U_{MM'}$  Spannung an der Elektrometernadel (vgl. Fig. 5),  $y$  Lage der Ablesemarke

#### D. Empfindlichkeit und Meßverfahren

Zur Torsion des Fadens um den Winkel  $d\varphi = dy/2L$  ist das Drehmoment  $dM$

$$dM = (\pi/2) G (D/2)^4 (1/l) d\varphi = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ dyn cm} \quad (7)$$

erforderlich (Torsionsmodul  $G = 5 \cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>; Fadendurchmesser  $D = 60 \cdot 10^{-4}$  cm; Fadendlänge  $l = 19$  cm; Abstand Spiegel—Skala  $L = 290$  cm; Auslenkung der Ableselichtmerke  $dy = 1$  cm [angenommen])

Befindet sich eine Masse  $m$  im inhomogenen Feld, so ist die Drehmomentänderung  $dM$  bei einer Massenänderung  $dm$

$$dM = A \chi dm H (dH/dx) = 9 \cdot 10^{-3} \text{ dyn cm}. \quad (8)$$

(Balkenhebelarm  $A = 23$  cm; Massensuszeptibilität für Si  $\chi = 1,11 \cdot 10^{-7}$  cgs<sub>m</sub>; Magnetfeldstärke · Feldgradient  $H (dH/dx) = 7 \cdot 10^6$  Gauß<sup>2</sup>/cm;

$dy = 1 \text{ cm}$  [angenommen]. Zu  $dy = 3,11 \text{ cm}$  gehört  $dU_{MM'} = 5 \text{ V}$  und zu  $dm = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  gehört  $dU_{MM'} = 6 \text{ V}$ .

(7) und (8) dürften bis auf einen Faktor 2 genau sein und stimmen dann befriedigend überein. Ursache der Unsicherheit sind der Torsionsmodul von Quarz, der vom Fadendurchmesser abhängt, und der Feldgradient am Probenort.

Tabelle 2. *Beispiel der Auswertung einer Meßreihe (gekürzt). 141° K.*  
Probenhalter Platz H stets Si Nr. 545 C; Platz V nacheinander 498 A, Sm 690, 498 B. (Vgl.<sup>1</sup>, Tabelle 1 und <sup>2</sup>, Tabelle 1)

	$U_{MM'}$	Ohne Feld		Im Feld	
		- 10 V	- 5 V	- 15 V	- 10 V
Si 498 A $m_2 = 201,79 \text{ mg}$	$\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 y_i = \bar{y}$	244,8	274,6	253,6	262,6
	$U_{MM'}$ für $\bar{y} = 260 \text{ mm}$	- 7,45 V		+ 11,44 V	
	Feldwirkung			$U_2 = - 3,99 \text{ V}$	
Si Sm 690 $m_4 = 200,94 \text{ mg}$	Feldwirkung			$U_4 = + 22,17 \text{ V}$	
Si 498 B $m_1 = 1,99,84 \text{ mg}$	Feldwirkung			$U_1 = + 2,83 \text{ V}$	
Eichdifferenz 1,95 mg: 0,97%	(III) - (I)			$ U_2 - U_1  = 6,82 \text{ V}$	
Bezugswert	(I), (III) interpoliert für $m_4$			$U_0 = - 1,02 \text{ V}$	
Meßdifferenz	(II) - (V)			$U_4 - U_0 = + 23,19 \text{ V}$	

Suszeptibilitätsdifferenz Sm 690 gegen 498: 3,30% paramagnetischer.

Bei den Messungen wurde nicht der durch eine Kraftänderung hervorgerufene Ausschlag gemessen, sondern der Ausschlag mit Hilfe des Elektrometers rückgängig gemacht.

Diese Feststellung darf nur im Hinblick auf die Auswertung wörtlich genommen werden. Wegen der Schwingungsdauer des Torsionspendels von etwa 70 sec war es unzumutbar, die Ablesemarke auf eine bestimmte Stelle bringen zu wollen. Vielmehr wurde die Elektrometerspannung nacheinander auf zwei benachbarte Werte gestellt und der zur Nullage des Balkens gehörige Wert interpoliert (Ablesung bei schwingendem Balken).

Für ein bestimmtes Präparat wurde bei Zimmertemperatur sowohl mit als auch ohne Magnetfeld je 6mal in 3 Gruppen zu je 2 Messungen die Nullage bestimmt; bei 141° K erfolgten nur Messungen im Magnetfeld. Um die Suszeptibilitätsdifferenz zweier verschiedener Siliziumsorten (z.B. rein und löcherleitend) bestimmen zu können, sind drei Meßserien der eben geschilderten Art erforderlich (Tabelle 2).

Vom reinen Silizium werden drei Proben 1 bis 3 (Nr. 498A, 498B, 545C) benötigt, vom dotierten eine, 4 (Nr. Sm 690). Das dritte reine Präparat 3 kommt auf

den hinteren Platz des Präparathalters und verbleibt dort bei allen Messungen. Die beiden reinen Präparate 1 und 2 werden so hergestellt, daß ihre Massen  $m_1$  und  $m_2$   $1/4$  bis  $1/2\%$  größer bzw. kleiner sind als die Masse  $m_4$  des dotierten 4.

Für die gesuchte Suszeptibilitätsdifferenz folgt

$$(\Delta\chi/\chi_0) = (\chi_4 - \chi_0)/\chi_0 = (U_4 - U_0)(m_2 - m_1)/(U_2 - U_1)m_4. \quad (9)$$

( $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_4$ :  $U_{MM}$ -Werte für die Präparate;  $U_0$  interpoliert aus  $U_1$  und  $U_2$  für  $m_4$ ). Um zuverlässige Werte zu bekommen, müssen die drei erforderlichen Meßserien möglichst zusammenhängend ausgeführt werden. Für die in früheren Arbeiten<sup>1,2,3</sup> besprochenen Substanzen wurden zwei bis sieben voneinander unabhängige vollständige Messungen ausgeführt.

Dem geschilderten Verfahren nach scheint es nicht notwendig, zwei Präparate (3 und 1 oder 2 oder 4) gleichzeitig in der Waage zu haben, denn man kann auch für ein einzelnes Präparat zusammen mit einem geeigneten Präparathalter fast verschwindende Kraft erzielen. Das geschilderte System hat demgegenüber den Vorzug, daß sich leicht hohe Empfindlichkeit erreichen läßt, und daß insbesondere bei Temperaturänderungen, die hier bewußt durchgeführt wurden, die Ruhelage wesentlich erhalten bleibt. Über die erzielte Genauigkeit und Empfindlichkeit wurde bereits berichtet (<sup>1</sup>, Abschnitt E).

Neben der Differenzwaage fand bei den eingangs genannten Messungen<sup>1,3</sup> eine „Waage“ zur Bestimmung der Absolutwerte der Suszeptibilität Verwendung. Ein vertikaler Quarzstab ist als Pendel an einem horizontalen Spannband befestigt. Die Probe befindet sich in einem Haken am unteren Ende im inhomogenen Feld. Die Gegenkraft wird durch eine Spule am oberen Ende im Feld eines kleinen Dauermagneten erzeugt. Zur Eichung dient der magnetische Auftriebseffekt in Sauerstoff.

Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut auszuführen, und für ihre stete Förderung. Ferner danke ich den Herren Professor Dr. H. LANGE, Dr. BAYER und Dr. DANNÖHL für die gewährte Unterstützung und Herrn Mechanikermeister BRAUNE insbesondere für die präzise Bearbeitung der Halbleiterproben.

From the Spectroscopic Laboratories, Department of Physics, Andhra University,  
Waltair (India)

## The band spectrum of SbO: a new doublet system

By  
S. V. J. LAKSHMAN

With 2 Figures in the Text

(Received June 15, 1959)

The band spectrum of SbO was excited in a heavy current discharge from a 2000 volt D. C. generator. A new doublet system of bands occurring in the region  $\lambda$  2800 to  $\lambda$  3600 arising from a transition of the type  ${}^2\Delta_v - {}^2\Pi_v$  was identified. The lower  ${}^2\Pi_v$  state is found to be common to those of the three band systems reported earlier, which is in all probability the ground state of the SbO molecule. The band heads of the high frequency and low frequency components could be represented by the following quantum formulae:

$${}^2\Delta_{\frac{3}{2}} - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}:$$

$$\nu = 29754.6 + 570.6(v' + \tfrac{1}{2}) - 3.52(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 820.5(v'' + \tfrac{1}{2}) + 4.62(v'' + \tfrac{1}{2})^2$$

$${}^2\Delta_{\frac{5}{2}} - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}:$$

$$\nu = 28044.8 + 568.1(v' + \tfrac{1}{2}) - 3.28(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 819.2(v'' + \tfrac{1}{2}) + 4.62(v'' + \tfrac{1}{2})^2.$$

The possibility of the existence of another brief system is indicated.

### 1. Introduction

The band spectrum of SbO was investigated by two early workers, MUKERJEE<sup>1</sup> and SEN GUPTA<sup>2</sup>. According to the recent work of SEN GUPTA the spectrum of SbO, as excited in the flame of an arc between antimony and carbon electrodes was found to consist of a large number of bands degraded to longer wavelengths in the region  $\lambda$  3245 to  $\lambda$  6800. The bands have been assigned to two systems designated as the more refrangible and the less refrangible systems and were attributed respectively to  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  and  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$  transitions. They have a common lower  ${}^2\Pi$  state, (with a doublet splitting of 2272 K) which was suggested as the normal state of the molecule from analogy with the other related molecules NO, PO and AsO. In the two sub-systems of  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  transition the  $Q$ -heads were represented by the following formulae:

$$\left. \begin{array}{l} \nu = 26594.0 \\ 24322.0 \end{array} \right\} + 582.0(v' + \tfrac{1}{2}) - 6.50(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 817.0(v'' + \tfrac{1}{2}) + 5.40(v'' + \tfrac{1}{2})^2.$$

The band heads of the two component systems of  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$  transition were represented by

$$\left. \begin{array}{l} \nu = 20667.5 \\ 18528.5 \end{array} \right\} + 569.0(v' + \tfrac{1}{2}) - 5.00(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 817.2(v'' + \tfrac{1}{2}) + 5.38(v'' + \tfrac{1}{2})^2.$$

<sup>1</sup> MUKERJEE, B. C.: Z. Physik **70**, 552 (1931).

<sup>2</sup> SEN GUPTA, A. K.: Indian J. Phys. **13**, 145 (1939).

However, PEARSE and GAYDON in their book on "The Identification of Molecular Spectra" remarked that it would be difficult to comment on SEN GUPTA's analysis in the absence of good published spectrograms. A re-investigation of the spectrum has therefore been undertaken by the author. This work has not only confirmed the vibrational analyses of the two systems identified by SEN GUPTA but has also led to the discovery of a new doublet system of the SbO molecule. The present paper is concerned with a detailed analysis of the bands of this system.

## 2. Experimental

In the present investigation, the spectrum of SbO was excited in a heavy current discharge from a 2000 volt D.C. generator using a discharge tube with internal hollow nickel electrodes fed with a specpure sample of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . The spectrum was photographed in the region  $\lambda$  2000 to  $\lambda$  7500 on a number of Hilger low dispersion and high dispersion spectrographs using Ilford special rapid, Ilford panchromatic and Kodak I.N. Plates. The photographs revealed an extensive series of bands from  $\lambda$  2800 to  $\lambda$  7200. All these bands were also observed when the spectrum was excited in a heavy current discharge from a 7.5 K.V. transformer. The bands were so intense that they could be photographed easily with exposures varying from 3 to 15 minutes. Wavelengths of the band-heads were made using iron arc lines as standards. The vacuum wavenumbers were obtained from KAYSER's Tables.

## 3. Description and analysis of the bands

The  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  system ( $B-X$ ): The band heads of this system are better developed in the source of excitation employed in the present work than in the arc between carbon and antimony electrodes employed by MUKERJEE and SEN GUPTA. The two sub-systems  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$  and  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$  are easily identified. The analysis of each of these was straight-forward as the 0-0 bands appear strongest in the spectrum. Prominent bands of the sequences  $\Delta v = -1$ ,  $+1$  and  $+2$  were assigned vibrational quantum numbers as shown in Fig. 1. The bands of the sub-system  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$  are double headed while those of the other sub-system  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$  apparently appear single headed. As the doublet splitting of the lower  ${}^2\Pi$  state is large (viz. 2272 K) this state belongs very nearly to case (a). From the structure of a  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi(a)$  transition we may expect the following branches:  $R_{21}$ ,  $R_1 + Q_{21}$ ,  $Q_1 + P_{21}$  and  $P_1$  in  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$  and  $R_2$ ,  $R_{12} + Q_2$ ,  $Q_{12} + P_2$ , and  $P_{12}$  in  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ . Of these,  $R_{21}$ ,  $R_1 + Q_{21}$  and  $R_2$ ,  $R_{12} + Q_2$  are head-forming branches. Detailed rotational analysis, to be described in a later paper, shows that the band heads of the  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$  subsystem should be identified as  $R_1$  heads. The double heads of the bands of the other component



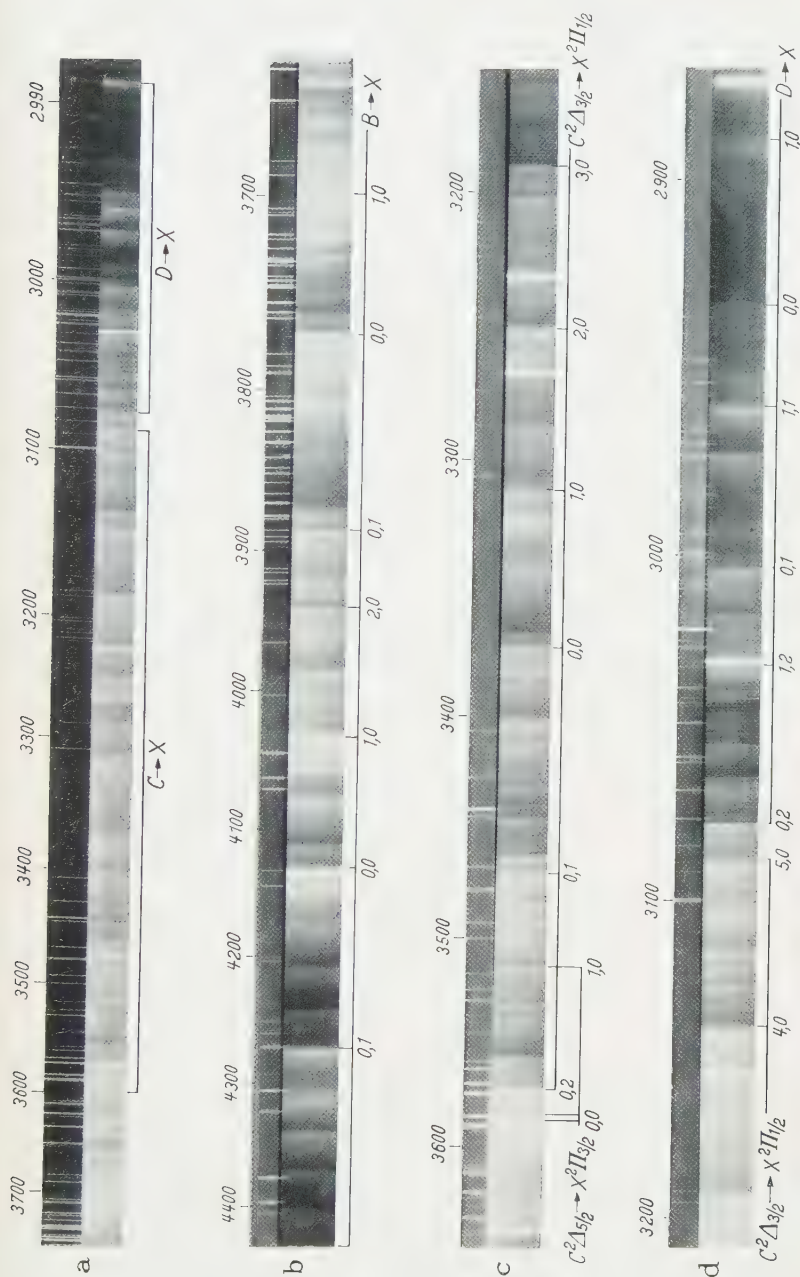


Fig. 1 a-d. Emission bands of SbO a medium quartz spectrogram b, c and d quartz litrow spectrograms

system are to be identified as the  $R_2$  and  $Q_2$  heads. The fact that  $Q_2$  appears stronger than  $R_2$  is in accordance with the assignment of the system to  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ . The vibrational assignments of the

Table 1. *Vibrational scheme of band heads of the high frequency system:  ${}^2\Delta_g - {}^2\Pi_g$*   
(Numbers given in parenthesis are relative estimates of intensity)

$v''$	0	1	2	3	4	5
0	29622.9 (6) 567.3	28817.7 (5) 564.5	28016.6 (5) 563.7	793.7	27222.9* (6)	
1	30190.2 (4) 559.8	29382.2* (4) 558.7	28580.3 (4) 559.1			
2	30750.0 (4) 549.0	29940.9 (2)	29139.4 (3) 549.5	797.2 798.2	28342.2 (4) 548.5	27562.7 (3) 779.5
3	31299.0 (4) 538.9		29688.9* (2)	798.2	28890.7* (2)	
4	31837.9 (4) 537.0					
5	32374.9 (4) 529.0	31566.5 (3) 527.9				28414.4
6	32903.9 (3) 523.1	32094.4 (2) 521.1				
7	33427.0 (2) 511.3	32615.5 (3)			31020.5 (3)	
8	33938.3 (2)					
9		33636.3 (2)	32837.4 (2)			
10			798.9			30991.4
11						
12					32736.3 (3)	

Bands marked with \* also occur in  $B-X$  system.

bands of the two sub-systems are in agreement with those proposed by SEN GUPTA and the quantum formulae given by him represents the bandheads within 5 K.

*The new system (C-X):* In the present work the spectrum, as excited in a heavy current discharge at low pressure conditions,

showed new interesting features. Many new prominent bands were observed in the region  $\lambda$  2800 to  $\lambda$  3600. In all 80 new bands were measured and these do not fit into the vibrational schemes of the two sub-systems. Therefore these were considered as constituting another system of the SbO molecule. The bands could be interpreted on the

Table 2. *Vibrational scheme of band heads of the low frequency system  $^2\Delta_{\frac{3}{2}} - ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$*

$v'$	$v''$	0	1	2	3
0	27 919.6 (5) 557.7	$\Sigma$ 27 112.7* (5) 558.3			
1	28 477.3 (4) 553.3	$\Sigma$ 27 671.0 (2)			
2	29 030.6 (3)				
3	Masked by At. line				
4					
5	30 661.9 (4) 528.8				
6	31 190.7 (3) 519.3				
7	31 710.0 (2) 516.7			30 097.0 (3)	
8	32 226.7 (3) 509.6	$\Sigma$ 31 416.9 (2) $\Sigma$			29 827.2 (3)
9	32 736.3 (3)				
10					
11				32 121.1 (3)	

Band marked with \* occurs also in  $B-X$  system.

basis of two sub-systems, the lower state of which was common to the  $^2\Sigma - ^2\Pi$  system described above. The analysis of the high frequency component system was greatly facilitated by the identification of the two strong progressions  $v' = 0$  and  $v'' = 0$ . The vibrational scheme of this sub-system is displayed in Table 1. The bands of the low frequency system are shown in Table 2. It is seen that corresponding bands having the same  $v'$ ,  $v''$  values in the two, are separated by a wavenumber

interval  $\sim 1710$  K. This suggests that the upper state involved in the two sub-systems is a regular  ${}^2\Pi$  or  ${}^2A$  state with a separation of  $2272 - 1710 = 562$  K. As the bands of the low frequency component show strong  $Q$  branches, it appears likely that this state is a  ${}^2A$  state. The band heads of the high frequency and low frequency systems could be represented by the following quantum formulae to within an accuracy of 5 K.

$${}^2A_{\frac{3}{2}} - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}:$$

$$\nu = 29754.6 + 570.6(v' + \frac{1}{2}) - 3.52(v' + \frac{1}{2})^2 - 820.5(v'' + \frac{1}{2}) + 4.62(v'' + \frac{1}{2})^2$$

$${}^2A_{\frac{3}{2}} - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}:$$

$$\nu = 28044.8 + 568.1(v' + \frac{1}{2}) - 3.28(v' + \frac{1}{2})^2 - 819.2(v'' + \frac{1}{2}) + 4.62(v'' + \frac{1}{2})^2.$$

Some of the prominent bands of the two sub-systems are shown in Fig. 1.

In addition to the bands assigned to the  ${}^2A - {}^2\Pi$  system a few bands remain unclassified. For six of them a brief vibrational scheme is displayed in Table 3. The  $\Delta G''(v)$  intervals indicate that the lower state

Table 3. *Vibrational scheme of the brief system (D-X)*

$v''$	0		1		2
0	34082.2 (4) 495.7	799.3	33282.9 (5) 491.3	793.3	32489.6 (5) 494.2
1	34577.0 (4) 805.7	805.7	33771.2 (4)	790.4	32983.8 (3)

may be  ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$  which is most probably the normal state of the SbO molecule. Approximate vibrational constants of this system are:

$$\begin{aligned} \nu_{00} &\simeq 34082 \text{ K} \\ \omega'_e &\simeq 494 \text{ K} \quad \omega''_e \simeq 818 \text{ K}. \end{aligned}$$

*Other band systems:* In addition to the  $B^2\Sigma - X^2\Pi$  system discussed above, SEN GUPTA<sup>3</sup> reported two doublet systems one in the visible region  $\lambda$  4500 to  $\lambda$  6800 and the other in the ultraviolet region  $\lambda$  2450 to  $\lambda$  2910. The two systems were attributed to  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$  and  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  transitions respectively. ( $A - X$  and  $E - X$  in Fig. 2.) Only one component of the  ${}^2\Pi - {}^2\Pi(A - X)$  system is well developed on the author's plates. The analysis of the high frequency component of this system by the author is in agreement with the one proposed by SEN GUPTA<sup>3</sup>. As the development of the other component system is poor, it is not possible to confirm the vibrational analysis of this system proposed by him.

The  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi(E - X)$  system in the violet region is poorly developed in the method of excitation used here.

<sup>3</sup> SEN GUPTA, A. K.: Indian J. Phys. **17**, 216 (1944).

## Discussion

Fig. 2 shows the electronic levels  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  and  $E$  of the SbO molecule so far identified. The probable electronic terms responsible for these levels are indicated on the right. However, the nature and properties of the electronic terms have to be established from a detailed rotational analysis of the various band systems. Work in this direction is in progress.

By analogy with NO and PO, the ground state electron configuration of SbO may be written as

$$\dots (w\pi)^4 (x\sigma)^2 (v\pi) \dots {}^2\Pi_r.$$

The observed excited states of the SbO molecule may be divided into two classes (I)  $\frac{\omega'_e}{\omega''_e} < 1$  and (2)  $\frac{\omega'_e}{\omega''_e} > 1$ . The levels  $A$ ,  $B$ ,  $C$  and  $D$  may belong to the two configurations

$$\begin{aligned} &\dots (w\pi)^3 (x\sigma)^2 (v\pi)^2 \\ &\dots {}^2\Pi_r, {}^2\Pi_i, {}^2\Pi, {}^4\Pi_i; \\ &\dots (w\pi)^4 (x\sigma) (v\pi)^2 \\ &\dots {}^2\Sigma^+, {}^2\Sigma^-, {}^2\Delta, {}^4\Sigma^- \end{aligned}$$

in which an electron goes from a bonding orbital  $w\pi$  or  $x\sigma$  to an antibonding  $v\pi$  orbital. This accounts for the reduction in the vibrational frequency of each of these states.

The  $E^2\Sigma$  state arises from the configuration

$$\dots (w\pi)^4 (x\sigma)^2 (\sigma)$$

in which an electron goes from the antibonding  $v\pi$  orbital to a non-bonding  $\sigma$  orbital of a Rydberg type. This might explain the increase in the vibrational frequency of this state relative to the ground state.

It is with great pleasure that the author records his deep sense of gratitude to Dr. P. TIRUVENGANNA RAO for his stimulating advice and guidance throughout the progress of this work.

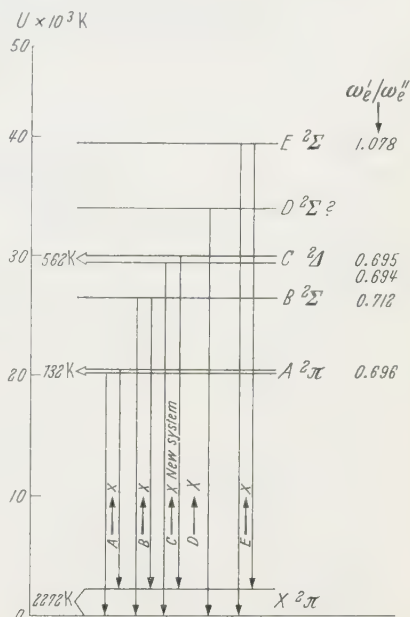


Fig. 2. Energy level diagram of SbO



From the Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, Los Alamos,  
New Mexico

## Contemporary Carbon-14 in Lemongrass Oil

By

F. N. HAYES, E. HANSBURY, V. N. KERR, and D. L. WILLIAMS

With 1 Figure in the Text

(Received December 21, 1959)

Liquid scintillation counting of *p*-cymene, derived from lemongrass oil, has provided information on the world-wide increase in  $C^{14}$  since 1954. By June 1959, the activity in the tropospheric atmosphere and in the rapidly equilibrating biosphere is measured to have increased by 26.8 per cent in the northern hemisphere and 19.7 per cent in the southern hemisphere. The shape of the relationship between activity and time is essentially linear, with two sections of quite different slope.

### Introduction

The levels of  $C^{14}$ -activity in the atmosphere and in the dynamic portions of the biosphere and hydrosphere have been increasing since the advent of large-scale nuclear weapons testing. Gas counting<sup>1</sup>, which has been highly useful in radiocarbon dating and in studies of the Suess effect, has been very effectively applied to measurements of the recent increase in  $C^{14}$ -activity. Liquid scintillation counting<sup>2</sup>, which has had only slight application in radiocarbon dating because of difficulties in chemical synthesis, has assumed a useful role in the assay of contemporary  $C^{14}$  with the aid of biosynthesis of terpenes from atmospheric  $CO_2$ .

This report is concerned with liquid scintillation counting of *p*-cymene<sup>3</sup> derived from lemongrass oil<sup>4</sup>. This essential oil is produced by steam distillation of the fast-growing lemongrass plant whose harvesting frequency may be as short as 6 to 7 weeks. Commercial cultivation of lemongrass requires a tropical climate and occurs far from industrialized areas. Activities of  $C^{14}$  in *p*-cymene from lemongrass oil, corrected for isotopic fractionation, should closely approximate atmospheric  $CO_2$  activities and be uninfluenced by drastic Suess effects<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> ANDERSON, E. C., and F. N. HAYES: Ann. Rev. Nucl. Sci. **6**, 303 (1956).

<sup>2</sup> HAYES, F. N., E. C. ANDERSON and J. R. ARNOLD: Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy **14**, 188 (1955).

<sup>3</sup> HAYES, F. N., E. HANSBURY and V. N. KERR: Submitted to Anal. Chem. 1959.

<sup>4</sup> GUENTHER, E.: The Essential Oils, Vol. IV: New York: D. Van Nostrand Co., Inc. 1950.

<sup>5</sup> SUESS, H. E.: Science **122**, 415 (1955).

## Results

In Table 1 are listed identifying data and corrected average assays for 14 northern and 14 southern hemisphere lemongrass oil samples harvested between August 1955 and June 1959. All activity values ( $A$ )

Table 1. *Lemongrass Oils*

Location	Geographical Coordinates		Date of Harvest	$A^*$ (d/min/g of carbon)
	Lat.	Long.		
Argentina . . . . .	28° S	58° W	January 1956	14.70 ± 0.07
Argentina . . . . .	28° S	58° W	December 1957	15.34 ± 0.05
Argentina . . . . .	28° S	58° W	January 1959	16.51 ± 0.03
Belgian Congo . . . .	1° S	27° E	January 1956	14.88 ± 0.09
Belgian Congo . . . .	1° S	27° E	August 1957	15.29 ± 0.01
Belgian Congo . . . .	1° S	27° E	October 1958	16.17 ± 0.04
Brazil . . . . .	23° S	48° W	January 1956	14.92 ± 0.18
Brazil . . . . .	23° S	48° W	July 1957	15.24 ± 0.10
Brazil . . . . .	23° S	48° W	July 1958	15.45 ± 0.02
Brazil . . . . .	23° S	48° W	March 1959	16.86 ± 0.04
Comoro Islands . . . .	12° S	44° E	January 1956	14.72 ± 0.11
Comoro Islands . . . .	12° S	44° E	July 1957	14.99 ± 0.05
Comoro Islands . . . .	12° S	44° E	September 1958	15.84 ± 0.09
Comoro Islands . . . .	12° S	44° E	May 1959	16.68 ± 0.05
Guatemala . . . . .	15° N	91° W	December 1955	14.73 ± 0.10
Guatemala . . . . .	15° N	91° W	July 1957	15.27 ± 0.06
Guatemala . . . . .	15° N	91° W	July 1958	15.92 ± 0.04
Guatemala . . . . .	15° N	91° W	April 1959	17.41 ± 0.06
Haiti . . . . .	19° N	72° W	August 1955	14.60 ± 0.05
Haiti . . . . .	19° N	72° W	December 1957	15.84 ± 0.09
Haiti . . . . .	19° N	72° W	January 1958	15.77 ± 0.13
India . . . . .	10° N	77° E	January 1956	15.09 ± 0.08
India . . . . .	8° N	77° E	October 1957	15.46 ± 0.09
India . . . . .	10° N	77° E	July 1958	16.19 ± 0.08
India . . . . .	8° N	77° E	November 1958	16.57 ± 0.09
India . . . . .	8° N	77° E	June 1959	17.60 ± 0.11
Mexico . . . . .	17° N	95° W	February 1956	14.87 ± 0.06
Mexico . . . . .	15° N	92° W	June 1958	15.46 ± 0.07

\* Average of two or more runs, corrected both for decay since the date of harvest and for  $C^{14}$  fractionation in the counting sample relative to atmospheric  $CO_2$ .

are reported as d/min/g of carbon, and all time values ( $t$ ) are years. An average  $C^{13}$  fractionation of  $-9.9 \pm 0.2$  per mill, as determined\* from oils of all eight locations, was applied to the counting results to yield the values of  $A$ . These samples are notably richer in heavy isotopes of carbon than 15 reported<sup>3</sup> *p*-cymene samples from gum turpentine,

\* Mass spectrographic analyses relative to the PDB standard<sup>6</sup> have most kindly been performed by T. MAYEDA, University of Chicago, with continuation of this effort by E. D. LOUGHRAN, Group GMX-2, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico.

<sup>6</sup> CRAIG, H.: *Geochim. et Cosmochim. Acta* **12**, 133 (1957).

whose average fractionation was  $-26.0 \pm 0.3$  per mill. The plot of the  $C^{14}$ -activities (Fig. 1) reveals an inter-hemisphere difference, as well as the suggestion of two regions of linear increase, for each hemisphere with a low early rise followed by a much steeper rise.

The least-squares fit for the eight northern hemisphere points from August 1955 to January 1958 gives a slope of  $0.42$  d/min/g of carbon per year ( $3.0\%/yr$ ). This line intersects the already reported<sup>3</sup> pre-1954 northern hemisphere essential oil line ( $A = 14.38 - 0.007 t$ ) at  $t = 54.1$

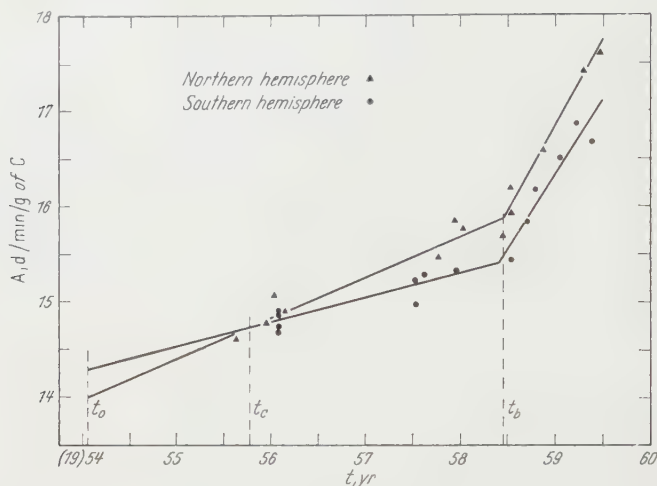


Fig. 1. Activities of  $C^{14}$  in lemongrass oil at various harvest times since large-scale nuclear weapons testing began

(January 1954) and  $A = 14.00$ . This time, back to which both sets of lemongrass data are extrapolated, is called  $t_0$ , the starting time for activity increase from bomb testing. The value  $A = 14.00$  agrees well with the 1954 gum turpentine average<sup>3</sup> of  $13.98 \pm 0.03$ . The linear fit for the six northern hemisphere points from June 1958 to June 1959 gives a slope of  $1.85$  ( $13.2\%/yr$ ). The time when the sharp break in slope occurs, at the intersection of the two portions of the northern hemisphere plot, is  $t_b = 58.5$ .

In the southern hemisphere plots of Fig. 1, the slopes are  $0.26$  ( $1.8\%/yr$ ) and  $1.58$  ( $11.1\%/yr$ ). The small slope portion intercepts  $t_0$  at  $A = 14.29$  and the two portions have their  $t_b$  at  $58.4$ . The values for  $t_b$  for the two hemispheres are essentially the same and correspond to June 1958. The cross-over time when the northern hemisphere catches up with the southern hemisphere is  $t_c = 55.8$  (October 1955). As of June 1959, the  $C^{14}$ -activity increase in the northern hemisphere was  $26.8$  per cent, and in the southern hemisphere was  $19.7$  per cent.

## Intercomparisons

The comparison of these results with the findings of others is summarized in Table 2, where  $A$  is  $C^{14}$ -activity in the units of the various workers,  $P$  is percentage increase in activity, the superscript signifies the hemisphere involved, and the subscript refers to time. The three northern hemisphere percentage increases in  $C^{14}$ -activity as of the beginning of 1958 are in reasonable agreement with each other, as are the southern hemisphere increases. The inter-hemispheric percentage difference of 2.1 at the beginning of the  $C^{14}$ -activity rise, as found in this study, is

Table 2. *Intercomparison with Other Laboratories*

	$A_{t_0}^{nh}$	$A_{58.0}^{nh}$	$P_{58.0}^{nh}$	$A_{t_0}^{sh}$	$A_{58.0}^{sh}$	$P_{58.0}^{sh}$	$\Delta P_{t_0}^{sh-nh}$
BROECKER and WALTON <sup>7</sup> . .	$-20^0/_{00}$	$+112^0/_{00}$	13.2	—	—	—	—
FERGUSON <sup>8</sup> . .	$-2^0/_{00}$	—	—	—	—	—	0.5
MÜNNICH and VOGEL <sup>9</sup> . . .	$-4.0^0/_{00}$	$+9.0^0/_{00}$	13.0	$-2.7^0/_{00}$	$+3.3^0/_{00}$	6.0	1.3
RAFTER and FERGUSON <sup>10</sup>	—	—	—	$+3.1^0/_{00}$	$+12.3^0/_{00}$	9.2	—
This Report . .	14.00	15.67	11.9	14.29	15.30	7.1	2.1

quite different from the generally accepted value<sup>8</sup> of 0.5 per cent. Further work on this and on a mathematical correlation of the southern hemisphere with the northern is in progress.

## Calculations with a simple model

Equations have been obtained which approximate a fit to the data for the northern hemisphere. The equations follow from a simple model involving irreversible exponential transfers from stratosphere to troposphere to hydrosphere and making use of time information about major atomic weapons test series in the northern hemisphere. The basic equation from the theory of successive transformations<sup>11</sup> is  $A = \alpha \tau_2 (\tau_1 - \tau_2)^{-1} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2})$ , where  $A$  now is  $C^{14}$ -activity above that at  $t_0$ ,  $t$  now is time after  $t_0$ ,  $\alpha$  is proportional to the amount of  $C^{14}$  injected into the stratosphere, and  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are the mean residence times of a  $CO_2$  molecule in the stratosphere and in the troposphere. The value of  $\tau_2$  has been set at 1/0.15, which is near the 7-year figure of CRAIG<sup>12</sup>. Two

<sup>7</sup> BROECKER, W. S., and A. WALTON: Science **130**, 309 (1959).

<sup>8</sup> FERGUSON, G. J.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **243**, 561 (1958).

<sup>9</sup> MÜNNICH, K. O., und J. C. VOGEL: Naturwiss. **14**, 327 (1958).

<sup>10</sup> RAFTER, T. A., and G. J. FERGUSON: Proc. Second. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy **18**, 526 (1958).

<sup>11</sup> RUTHERFORD, SIR E., J. CHADWICK and C. D. ELLIS: Radiations from Radioactive Substances, p. 11. London: Cambridge University Press 1930.

<sup>12</sup> CRAIG, H.: Tellus **9**, 1 (1957).

different calculations have been made using  $\tau_1$  values of 5 and 10 years. Four injection times have been used,  $t = 0, 2.4, 3.6$ , and  $4.4$ , corresponding to the United States' series Castle (actual  $t$  is  $0.2$ ) and Redwing, the late summer Russian series in 1957, and the United States' series Hard-tack I, which was closely followed by the Russian fall series of 1958. Each fit to the whole 5.4 years of the northern hemisphere graph requires four limited, consecutive, and progressively summed equations which have the general form  $A_n = |a_n e^{-t/\tau_1} - b_n e^{-0.15t}|$ , where  $t_i \leq t \leq t_j$ . The calculated curve is made to coincide with experimental data at the time limits of each interval and, therefore, is somewhat higher than the experimental in between. Data from which the equations may be reconstructed are presented in Table 3. The values for  $\alpha$ , which appear only

Table 3. *Constants for Calculated Northern Hemisphere Activity Equations*

$\tau_1$	$n$	$t_i$	$t_j$	$a_n$	$b_n$	$\alpha_n$
10	1	0	2.4	12.5	12.6	6.1
10	2	2.4	3.6	16.7	17.4	1.7
10	3	3.6	4.4	20.3	21.7	1.3
10	4	4.4	—	75.3	90.2	17.7
5	1	0	2.4	14.2	14.0	3.4
5	2	2.4	3.6	22.5	21.4	1.3
5	3	3.6	4.4	30.3	27.9	0.95
5	4	4.4	—	123.0	102.3	9.6

in the derivation of the equations, relate to the  $C^{14}$  newly appearing in the stratosphere at each injection time, and give testimony to the furious pace of testing just before the moratorium.

When  $\tau_1 = 10$  years, the equation  $A_4 = 75.3 e^{-0.1t} - 90.2 e^{-0.15t}$  reveals a peak in activity at  $A = 7.80$  (or  $21.80$ , which is 56 per cent above the activity at  $t_0$ ) and  $t = 11.7$  (or  $65.8$ ). The corresponding peak for  $\tau_1 = 5$ ,  $A_4 = 102.3 e^{-0.15t} - 123.0 e^{-0.2t}$ , occurs at  $A = 6.18$  (or  $20.18$ , which is 44 per cent above the activity at  $t_0$ ) and  $t = 9.4$  (or  $63.5$ ). Similar calculations with smaller values for  $\tau_1$  and  $\tau_2$  give smaller values for  $A$  and  $t$  at the peak. The quantity  $\alpha$  is almost directly proportional to  $\tau_1$  but has a slightly negative dependence on  $\tau_2$ .

These calculations are made assuming continuance of the moratorium on atomic bomb testing. More testing would mean new injections of  $C^{14}$  and added terms in the activity equation. With no more testing, the next decade of  $C^{14}$  measurements should yield much new information on the transfer processes within various terrestrial compartments.

This paper represents results of research carried out by the Los Alamos Scientific Laboratory under contract with the U.S. Atomic Energy Commission.



Aus dem III. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Demonstrationsversuche zur Parameterverstärkung

Von

ERWIN MEYER und W. EISENMENGER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Dezember 1959)

Parametric amplifiers have been developed during the last years to get a low noise amplification of weak electromagnetic signals. This paper describes simple experiments to demonstrate the basic principles by an electrical arrangement with variable capacity and by a mechanical set-up with capillary-gravity waves on a water surface. An explanation of the parametric oscillation and amplification is given in connection with these experiments.

Zur rauscharmen Verstärkung von schwachen elektromagnetischen Signalen im Mikrowellenbereich hat in jüngerer Zeit neben dem „Maser“ das Prinzip der „Parameterverstärkung“ große Bedeutung erlangt, wie z.B. in der Radioastronomie oder der Raketentechnik. Eine weitere Anwendung findet es als Parametron in Digitalrechenmaschinen<sup>1,2</sup>. Wegen der Bedeutung des Verfahrens wird es erforderlich, im wissenschaftlichen Unterricht geeignete Demonstrationsversuche zu finden, die das Grundprinzip mit erträglichem Aufwand gut erkennen lassen. Bisher wurden neben verhältnismäßig einfachen elektrischen Modellen auch kompliziertere mechanische Anordnungen vorgeschlagen<sup>1</sup>.

Im folgenden soll über einige einfache Versuche mit der parametrischen Anregung und Verstärkung sowohl von elektrischen Schwingungen als auch von Oberflächenwellen auf Flüssigkeiten (Kapillar-Schwere- wellen) berichtet werden.

### Elektrische Anordnung

Bei elektrischen Schwingungskreisen erfolgt die Parameteranregung durch periodische Induktivitäts- oder Kapazitätsänderung. Die rechnerische Behandlung führt zu einer Mathieuschen Differentialgleichung. Der Vorgang wird am einfachsten durch Betrachtung der Ladungs- und Spannungsverhältnisse am variablen Schwingkreiskondensator deutlich. (Vgl.<sup>1</sup>.) Erniedrigt man die Kapazität während einer vorhandenen Schwingung im Zeitpunkt maximaler Aufladung, so erhöht sich die

<sup>1</sup> DANIELSON, W.E.: J. Appl. Phys. **30**, No. 1, 8 (1958).

<sup>2</sup> GOTO, E.: Proc. Inst. Radio Engrs., N.Y. **47**, No. 8, 1304 (1959).

Kondensatorspannung. Andererseits hat eine Vergrößerung der Kapazität im Strommaximum keinen Einfluß auf die Stromstärke. So ergibt sich bei periodischer Kapazitätsänderung mit doppelter Kreisfrequenz eine Verstärkung der immer vorhandenen thermischen Schwingungen des Kreises. Ist bei ausreichender Amplitude der Kapazitätsänderung die Verstärkung größer als die Kreisdämpfung, so tritt Selbsterregung ein, d.h. es findet eine Parameteranregung der Kreisschwingung statt.

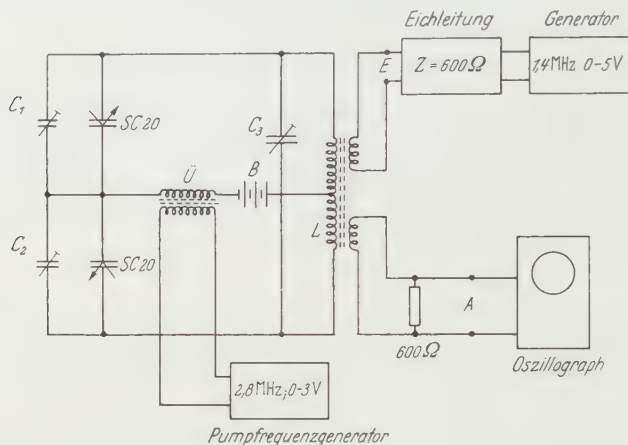


Fig. 1. Schaltschema zur elektrischen Anordnung.  $C_1, C_2, C_3$  Abgleichkondensatoren 5 bis 50 pF.  $L$  Schwingkreisspule Hf-Kern (Pulverkern). Hauptwicklung mit Mittelabgriff, Leeraufinduktivität: 0,3 mHy. Eingangs- und Ausgangswicklung, Leeraufinduktivität: 1 bis 10  $\mu$ Hy.  $B$  Diodenvorspannungsquelle 5 bis 8 V.  $\bar{U}$  Überträger 1:1, Leeraufinduktivität einer Wicklung 0,1 mHy

Die Schwingungsamplitude steigt hierbei exponentiell mit der Zeit an, bis nichtlineare Prozesse zu einer Amplitudenbegrenzung führen. Der Vorgang kann auch so erklärt werden, daß durch die Parameteranregung ein negativer Kreiswiderstand auftritt, der, sobald die vorhandenen Verluste kompensiert sind, zu einer Selbsterregung führt. Bei der parametrischen Verstärkung dient der negative Widerstand zur Kompensation der zusätzlichen Verluste, die durch Anschließen eines Verbrauchers entstehen. Die Entdämpfung darf hierbei natürlich nicht so groß werden, daß Selbsterregung eintritt. Als variable Kapazität kann ein nichtlinearer Kondensator verwendet werden, z.B. eine in Sperrichtung betriebene Halbleiterdiode. Durch Anlegen der sog. Pumpspannung treten an der Diode die gewünschten Kapazitätsänderungen auf.

Schwingkreisanordnungen, in denen Dioden (Varaktoren) verwendet werden, sind daher zur Demonstration von Parameteranregung und Verstärkung sehr geeignet.

In Fig. 1 ist ein Schaltbild für eine elektrische Anordnung wiedergegeben. Es handelt sich um einen symmetrischen Schwingungskreis

mit zwei Dioden 6,8 SC 20<sup>\*</sup>. Durch Abgleich der beiden Symmetrierkondensatoren  $C_1$  und  $C_2$  ist es möglich, die Pumpspannung vom Schwingkreis fernzuhalten, d. h. auch von den Eingangs- und Ausgangsklemmen  $E$  und  $A$ . Die Resonanzfrequenz des Kreises beträgt 1,4 MHz, die Pumpfrequenz 2,8 MHz. Zur Demonstration der Parameteranregung wird die Pumpspannung langsam gesteigert, bis die rheolineare Schwingung des Kreises sprunghaft einsetzt. Die oszillographische Anzeige erfolgt an  $A$ , wobei zweckmäßig auf einem Zweistrahloszillographen gleichzeitig die Pumpspannung wiedergegeben wird. (Nachweis der Frequenzhalbierung).

Zur Vorführung der Verstärkung wird an  $E$  über eine Eichleitung ( $Z = 600 \Omega$ ) eine Spannung der Frequenz von 1,4 MHz zugeführt. Da die Schaltung ohne „idler“ Kreis arbeitet, muß die Frequenz des zu verstärkenden Signals in der Nähe der halben Pumpfrequenz liegen. (Generatoren mit guter Frequenzkonstanz sind erforderlich). Aus diesem Grund tritt das verstärkte Signal mit einer entsprechend niederfrequenten Schwebung auf. In der Praxis wird die Schwebung unter Verwendung des idler-Kreises zu höheren Frequenzen verschoben und kann daher mit einem Filter unterdrückt werden (vgl. <sup>1</sup>). Angezeigt wird einmal mit Pumpanregung das verstärkte Signal und anschließend ohne Pumpanregung das unverstärkte Signal. Der Anzeige-Oszillograph wird, wie bereits erwähnt, bei  $A$  angeschlossen. Bei der Verwendung eines Projektionsinstrumentes ist Gleichrichtung und Glättung des Ausgangssignals zu empfehlen. Die Amplitude der Pumpspannung wird so eingestellt, daß gerade noch keine Selbsterregung eintritt. Bei richtiger Abstimmung des Kreises können Spannungsverstärkungen von 20 dB erzielt werden. Wegen der Anpassung von Eingang und Ausgang des Verstärkers ist ersichtlich, daß ebenso eine echte Leistungsverstärkung stattfindet.

### Mechanische Anordnung mit Kapillar-Schwerewellen

Die Parameteranregung von Kapillar-Schwerewellen stellt das erste veröffentlichte Beispiel einer Parameteranregung dar<sup>3,4</sup>. Zur Erläuterung der Vorgänge ist es zweckmäßig, eine Energiebetrachtung anzustellen.

Ein offenes flüssigkeitsgefülltes Gefäß wird in vertikaler Richtung so auf und ab bewegt, daß auf die Flüssigkeit eine periodische Vertikalbeschleunigung wirkt, wie sie in Fig. 2a in ihrem zeitlichen Verlauf wiedergegeben ist. Statt einer Rechteckbeschleunigung wird wie üblich auch hier im Versuch eine Sinus-Beschleunigung verwendet. Auf der

<sup>\*</sup> International Rectifier Corp., El Segundo, California.

<sup>3</sup> FARADAY, M.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **1831**, 299.

<sup>4</sup> LORD RAYLEIGH: Theory of Sound, 2. Aufl., Kap. 20.

Oberfläche sei bereits eine stehende Kapillarschwerewelle der halben Beschleunigungsfrequenz vorhanden. Die Phasenlage zur Anregung sei so, daß die Amplitude der Welle ein Maximum durchläuft, wenn die Beschleunigung ansteigt (vgl. Fig. 2b). Zu diesem Zeitpunkt besitzt die Welle nur potentielle Energie, deren Betrag gleich dem Produkt aus dem Quadrat der Wellenamplitude und der Rückstellkonstanten ist.

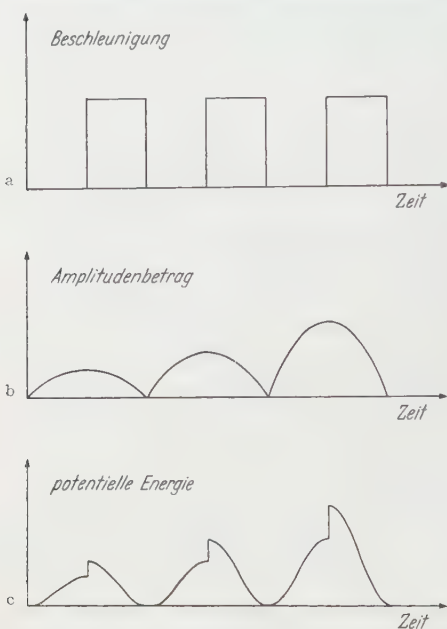


Fig. 2 a—c. Parameteranregung bei Oberflächenwellen auf Flüssigkeiten

Die Rückstellkonstante setzt sich additiv zusammen aus dem Anteil der Oberflächenspannung und aus dem Anteil der Gesamtbeschleunigung, d.h. der Erdbeschleunigung und der periodischen Anregungsbeschleunigung. Daher ist die plötzliche Zunahme der Anregungsbeschleunigung bei maximaler Wellenamplitude mit einem Gewinn an potentieller Energie verknüpft (vgl. Fig. 2c). In der nächsten Viertelperiode der Schwingung erfolgt die Umwandlung in kinetische Energie, die bei verschwindender Wellenamplitude ein Maximum hat. Zu dieser Zeit sinkt die Anregungsbeschleunigung wieder auf den niedrigeren Wert, jedoch ohne die Energie der Welle zu beeinflussen. Im folgenden Amplitudenmaximum wird der Welle

wieder potentielle Energie zugeführt. Ist in einer Periode der Energiegewinn größer als der Energieverlust durch Dämpfung, so steigt die Wellenamplitude exponentiell mit der Zeit an, bis durch nichtlineare Prozesse eine Stabilisierung erfolgt. Mit anderen Worten, die beschriebene Parameteranregung kann wieder als eine Selbsterregung bezeichnet werden, die durch Entdämpfung des schwingungsfähigen Gebildes entsteht. Als Anfangsamplitude genügen die immer vorhandenen kleinen Störbewegungen der Flüssigkeitsoberfläche.

Mit dem beschriebenen System kann nun ebenso die Parameterverstärkung demonstriert werden, und zwar auch dann, wenn als Anfangszustand nicht eine stehende, sondern eine fortschreitende Welle vorliegt. Die erforderliche gegenläufige Welle wird während der Verstärkung mit erzeugt, wobei sich Frequenz und Phase so einstellen, daß durch Überlagerung mit der zu verstärkenden Welle eine zur Pump-

frequenz phasenrichtige stehende Welle auftritt. Hierbei muß jedoch eine Wellenreflexion von den Gefäßwänden vermieden werden. Die

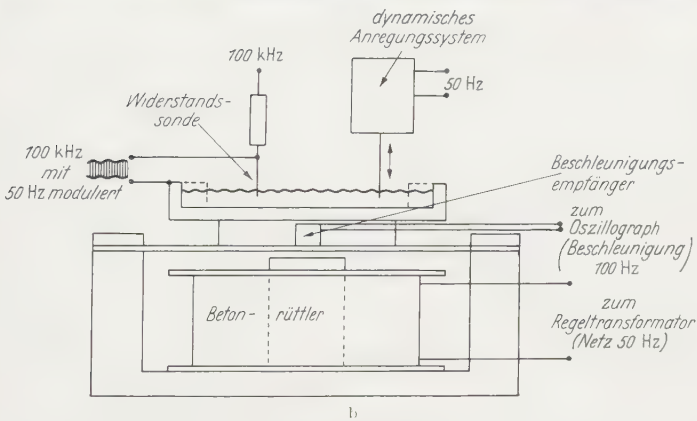
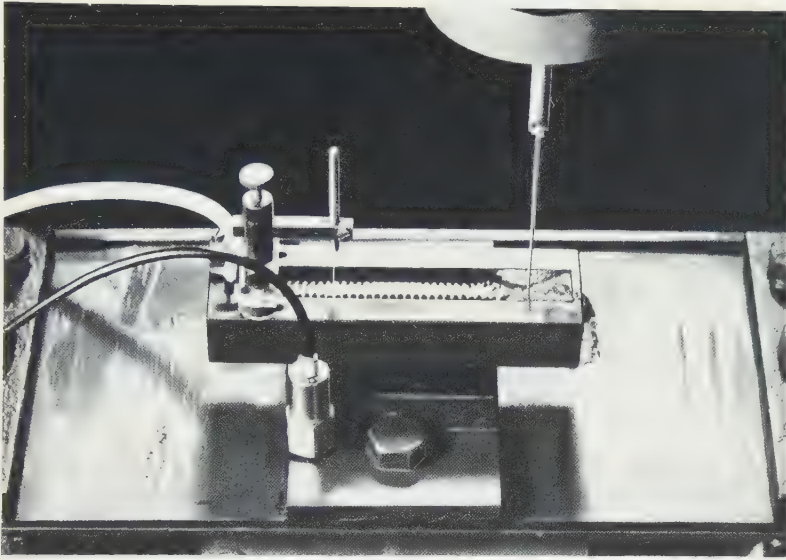


Fig. 3. Versuchsanordnung zur Parameteranregung von Oberflächenwellen. Photographie und Schema a und b

gegenläufige Welle erfüllt ähnliche Funktionen wie der „idler“-Kreis im elektrischen Fall, so daß in der Nähe der halben Pumpfrequenz Verstärkung mit einer gewissen Bandbreite möglich ist.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3a, b wiedergegeben. Als Gefäß wurde eine an den Seiten geschlossene rechteckige Rinne aus Messing



verwendet, deren Enden durch Gummikeile reflexionsfrei abgeschlossen sind. Durch die Ausbildung als Rinne wird erreicht, daß Wellenausbreitung nur in der Längsrichtung auftritt. Zur Beschleunigungsanregung und als Träger dient ein elektromagnetischer Betonrüttler. (Elektrische Betriebsfrequenz 50 Hz, mechanische Frequenz = Pumpfrequenz 100 Hz.) Der Betonrüttler wird über einen Regeltransformator aus dem Netz betrieben. Durch schräge Beleuchtung mit einer Bogenlampe und geeigneter optischer Abbildung können die Oberflächenwellen einem größeren Hörerkreis sichtbar gemacht werden (vgl. Fig. 4). Gleichzeitig ist

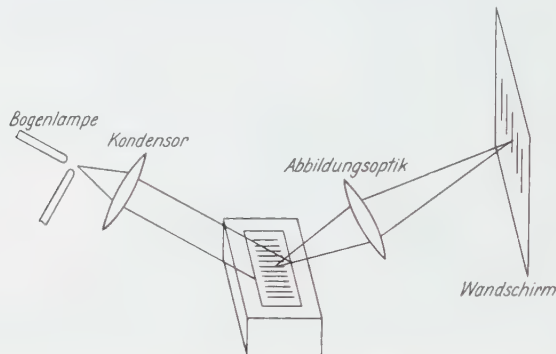


Fig. 4. Projektionsanordnung

es möglich, mit einer elektrischen Widerstandssonde die Wellenamplitude oszillographisch anzuzeigen. Fig. 3b zeigt den Aufbau der Sonde. Ein Drahtstift taucht etwa 1 mm tief in das Wasser ein, so daß der Widerstand zwischen Draht und Gefäß von der Wellenamplitude abhängt, als Betriebsspannung für die Sonde wird eine Wechselspannung von 100 kHz über einen Vorwiderstand zugeführt. Nach Gleichrichtung der amplitudenmodulierten Sondenspannung erhält man ein der Wellenamplitude annähernd proportionales Signal. Es ist auch hier vorteilhaft, mit einem Zweistrahloszillographen gleichzeitig die doppelt so hohe Pumpfrequenz anzuzeigen. Letztere gewinnt man aus einem Beschleunigungsempfänger, der zusätzlich auf dem Tisch des Betonrüttlers angebracht ist. So kann man leicht bei langsamer Steigerung der Pumpamplitude den scharfen Einsatz der Wellenamplitude und die Frequenzhalbierung zeigen.

Zur Demonstration der parametrischen Verstärkung werden zunächst fortschreitende Wellen mit einem vibrierenden Stift (dynamisches System etwa 50 Hz) auf der Oberfläche angeregt. Bei abgeschalteter Pumpfrequenz zeigt die Widerstandssonde einen kleinen Amplitudenwert an. Regelt man die Pumpamplitude auf einen Wert, bei dem noch keine Selbsterregung eintritt, so zeigt die Sonde eine verstärkte Wellenamplitude. (Kontrollversuch: Bei gleicher Pumpamplitude und

abgeschaltetem dynamischem System dürfen keine Wellen entstehen.) Außerdem beobachtet man stehende Wellen, die sich je nach der Höhe der zu verstärkenden Frequenz (größer oder kleiner als die halbe Pumpfrequenz) von dem Anregungspunkt fort- oder auf ihn zu bewegen. Sind Anregungsfrequenz und Pumpfrequenz synchron, so verschieben sich die stehenden Wellen nicht mehr und es ergibt sich ein Maximum an Verstärkung. Die Synchronisierung erreicht man am bequemsten, indem man das dynamische Anregungssystem auch aus dem Netz speist. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die Sondenspannung ohne Amplitudenmodulation auftritt, wie es bei den sich langsam verschiebenden stehenden Wellen der Fall ist, wenn die Anregungsfrequenz nicht mit der halben Pumpfrequenz übereinstimmt.

Die beschriebenen Versuche eignen sich wegen ihres relativ einfachen Aufbaus gut für Vorlesungszwecke.

Die Verfasser sind Herrn H. HENZE für den Aufbau der Versuche sehr zu Dank verpflichtet.

From the Spectroscopic Laboratories, Department of Physics, Andhra University,  
Waltair (India)

## Rotational analysis of the B—X band system of the SbO molecule

By

S. V. J. LAKSHMAN

With 2 Figures in the Text

(Received October 27, 1959)

Rotational analyses of the two 0–0 bands of the  $B^2\Sigma - X^2\Pi_{\text{reg}}$  system of SbO were carried out for the first time from spectrograms taken in the second order of a 21 ft. concave grating spectrograph having a dispersion of  $1.25 \text{ \AA/mm}$ . The rotational constants of the  $v = 0$  vibrational levels of the upper and lower states, and of the coupling constant  $A_0$  of the lower  $^2\Pi_{\text{reg}}$  state were deduced. These values are summarised below.

$$\begin{array}{lll} \nu_{00} = 25\,334.93 \text{ cm}^{-1} & B'_0 = 0.3490 \text{ cm}^{-1} & B''_0 = 0.3490 \text{ cm}^{-1} \\ A_0 = 2276 \text{ cm}^{-1} & \nu'_0 = 1.933 \text{ \AA} & \nu''_0 = 1.848 \text{ \AA} \end{array}$$

### 1. Introduction

In a previous paper, the author<sup>1</sup> reported four systems of SbO (designated as  $A - X$ ,  $B - X$ ,  $C - X$  and  $D - X$ ) in emission in a heavy current discharge, in the spectral region  $\lambda 6800$  to  $\lambda 2800 \text{ \AA}$ . Of these, the  $A - X$  system occurs in the visible region  $\lambda 6800$  to  $\lambda 4500 \text{ \AA}$  consisting of single headed bands degraded to red, and was ascribed previously by SEN GUPTA<sup>2</sup> to a  $^2\Pi_{\text{reg}} - ^2\Pi_{\text{reg}}$  transition. The  $B - X$  system, occurring in the region  $\lambda 4500$  to  $\lambda 3400 \text{ \AA}$  was observed to be double headed and attributed by SEN GUPTA to a  $^2\Sigma - ^2\Pi_{\text{reg}}$  transition. Vibrational analyses of these two systems proposed by him, showed that they have a common lower state  $^2\Pi_{\text{reg}}$  with a doublet interval of nearly  $2272 \text{ cm}^{-1}$ . In the method of excitation employed by the author, it was observed that the bands of the  $^2\Sigma - ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$  component of the  $B - X$  system were double headed, while those of  $^2\Sigma - ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$  appear to be single headed. If the lower  $^2\Pi_{\text{reg}}$  state with a doublet interval of  $2272 \text{ cm}^{-1}$  is assumed to belong to HUND's case (a) the head forming branches in a  $^2\Sigma - ^2\Pi_{\text{reg}}$  transition are expected to be  $R_2$  and  $Q_2$  in the  $^2\Sigma - ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$  sub-system and  $S_{R_{21}}$  and  $R_1$  in the other sub-system. According to the author's analysis of the  $B - X$  system, the single heads belonging to  $^2\Sigma - ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$  should be interpreted as  $R_1$  heads which were previously assigned as "Q" heads by SEN GUPTA. The  $S_{R_{21}}$  heads are presumably too weak to be observed in the source of excitation employed by the author.

<sup>1</sup> LAKSHMAN, S. V. J.: Z. Physik (in press).

<sup>2</sup> SEN GUPTA, A. K.: Indian J. Phys. **13**, 145 (1939).

The vibrational assignments of the bands of the  $A-X$  and  $B-X$  systems proposed by SEN GUPTA were confirmed by the author. In addition to these two systems, a new doublet system of bands in the region  $\lambda$  3600 to  $\lambda$  2800, was also observed and analysed by the author and attributed to a  $C^2A_{\text{reg}}-X^2\Pi_{\text{reg}}$  transition. The lower  $^2\Pi_{\text{reg}}$  state was found to be common to the lower state of the  $A-X$  and  $B-X$  systems. The occurrence of a brief system  $D-X^2\Pi$  was also reported.

The lower  $^2\Pi$  state of the  $A-X$ ,  $B-X$  and  $C-X$  systems, by analogy with the related molecules NO and PO is almost certainly the ground state of the SbO molecule. However, the assignments of transitions to the  $A-X$ ,  $B-X$  and  $C-X$  systems, on the basis of the vibrational analysis, are yet to be confirmed from rotational analysis. This paper is concerned with a detailed rotational analysis of the 0—0 sub-bands of the  $B-X$  system.

## 2. Experimental

The bands of the  $B-X$  system were conveniently excited in heavy current discharges from either a 7.5 K.V. transformer or 2000 Volt. D.C. generator. Exposures of one hour duration on Ilford Special Radpoid plates were sufficient to photograph the bands in the second order of a 21 ft. concave grating spectrograph with a dispersion of 1.25 Å/mm. The overlapping of the third order spectrum, when quartz windows and lenses were used, was prevented by using a Corning 0140 filter, which absorbs all spectral radiation below  $\lambda$  3200 Å. Measurements of the rotational lines were made against iron arc standard lines taken from M. I. T. Tables (HARRISON<sup>3</sup>). The relative accuracy of the measurements of the individual rotational lines is estimated to be 0.08 cm<sup>-1</sup>.

## 3. Rotational analysis

Examination of the plates revealed that the rotational lines of the two strongest 0—0 bands of the  $B-X$  system were quite sharp and suitable for measurement. The 0—1 and 1—0 bands in the two sub-systems were relatively weaker and partly overlaid by the line structure of the neighbouring bands and were found unsuitable for measurement. Hence the rotational analysis was confined to the strong 0—0 bands of the two sub-systems. A reproduction of the two bands is shown in Figs. 1 and 2.

The observed features of the  $B-X$  system indicate a transition of the type  $^2\Sigma-^2\Pi_{\text{reg}}$ . As the spin doubling in the lower state is large ( $\sim 2272$  cm<sup>-1</sup>) we may assume that it belongs to HUND's case (a). As this state is regular, the long wavelength sub-band with its  $R_2$  head

<sup>3</sup> HARRISON, G. R.: M. I. T. Wavelength tables. 1939.

at  $\nu = 24\,209.98\text{ cm}^{-1}$  should be associated with  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$  while the short wavelength sub-band with its  $R_1$  head at  $\nu = 26\,474.07\text{ cm}^{-1}$  with  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$ .

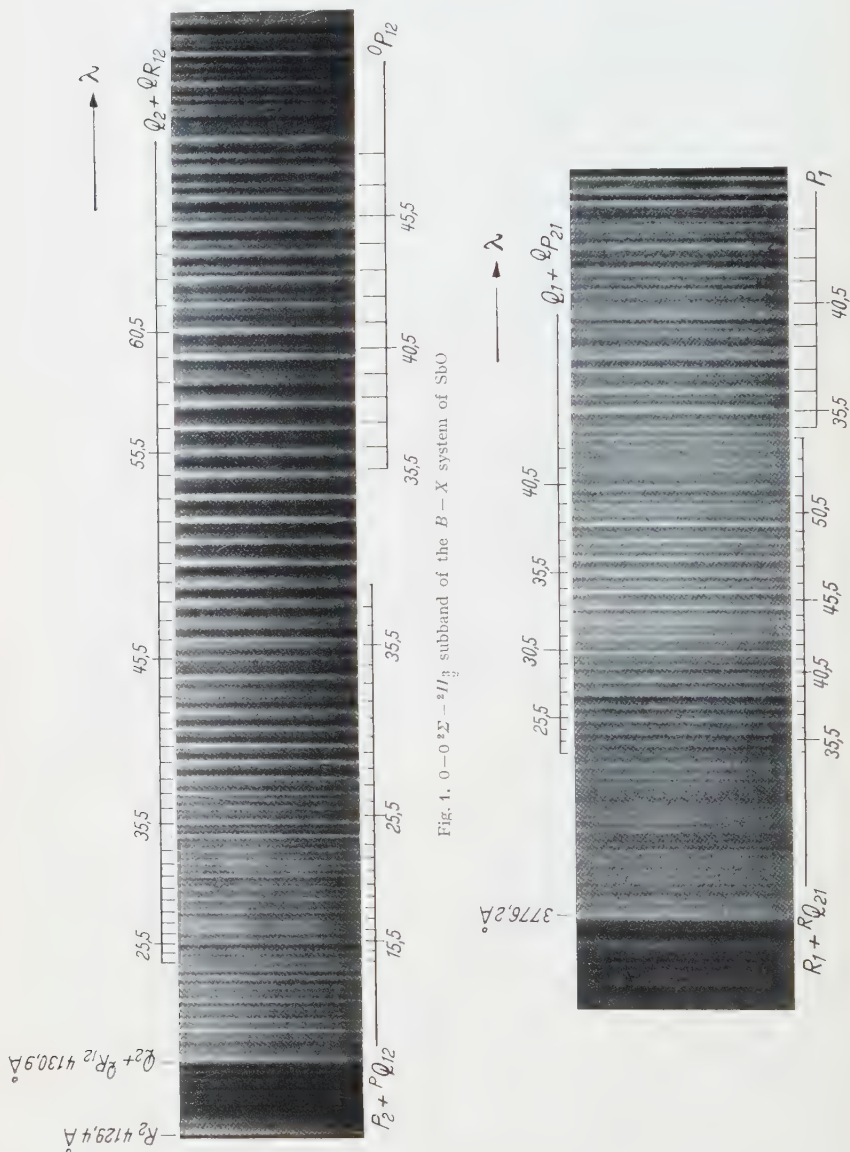


Fig. 1.  $0-0\text{ } {}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$  subband of the B-X system of SiO.

Fig. 2.  $0-0\text{ } {}^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$  subband of the B-X system of SiO. ( $P_1$  branch appears to be partly overlaid by the line structure of another band)

According to the scheme of transitions in  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{\text{reg}}$  (JEVONS<sup>4</sup>) the number of expected branches is twelve, six of them being the main

<sup>4</sup> JEVONS, W.: Report on Band Spectra of Diatomic Molecules 1932.



Table 1. *Wave numbers in cm<sup>-1</sup> of the lines of the long wavelength 0-0 band of SbO (B<sup>2</sup>Σ<sup>-</sup>—X<sup>2</sup>Π<sub>reg</sub>)*

<i>J</i>	<i>Q</i> <sub>2</sub> + <i>Q</i> <sub>R12</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> + <i>P</i> <sub>Q12</sub>	<i>O</i> <sub>P12</sub>
13.5		24 187.47	
14.5		86.36	
15.5		85.07	
16.5		83.59	
17.5		82.26	
18.5		80.75	
19.5		79.27	
20.5		77.78	
21.5		76.06	
22.5		74.40	
23.5	24 187.91	72.74	
24.5		86.75	
25.5		85.51	
26.5		84.24	
27.5		82.89	
28.5		81.49	
29.5		79.97	
30.5		78.54	
31.5		76.94	
32.5		75.26	
33.5		73.65	
34.5		71.81	
35.5		70.04	24 124.74
36.5		68.25	21.92
37.5	24 166.35	24 142.36	24 118.69
38.5		64.44	15.70
39.5		62.43	12.51
40.5		60.28	09.37
41.5		58.13	06.15
42.5		56.01	02.77
43.5		53.76	099.51
44.5		51.50	95.96
45.5		49.04	92.57
46.5		46.78	88.73
47.5		44.16	85.03
48.5		41.81	
49.5		39.30	
50.5		37.00	
51.5		34.28	
52.5		31.45	
53.5		28.50	
54.5		25.62	
55.5		22.74	
56.5		19.71	
57.5		16.75	
58.5		13.74	
59.5		10.58	
60.5		07.20	
61.5		03.94	
62.5		100.58	
63.5		097.32	
64.5		93.70	

Table 2. *Wave numbers in cm<sup>-1</sup> of the lines of the short wavelength 0-0 band of SbO (B<sup>2</sup>Σ<sup>-</sup>—X<sup>2</sup>Π<sub>reg</sub>)*

<i>J</i>	<i>R</i> <sub>1</sub> + <i>R</i> <sub>Q21</sub>	<i>Q</i> <sub>1</sub> + <i>Q</i> <sub>P21</sub>	<i>P</i> <sub>1</sub>
22.5		26 451.59	
23.5		49.87	
24.5		48.33	
25.5		46.63	
26.5		44.74	
27.5		43.07	
28.5		41.06	
29.5		39.34	
30.5		37.38	
31.5		35.44	
32.5		33.29	
33.5		31.17	
34.5	26 450.96	28.94	26 406.68
35.5	49.37	26.68	04.28
36.5	47.63	24.45	01.54
37.5	45.99	22.10	398.63
38.5	44.16	19.72	95.69
39.5	42.31	17.28	92.61
40.5	40.33	14.73	89.75
41.5	38.48	12.33	86.66
42.5	36.46	09.47	83.47
43.5	34.38		79.64
44.5	32.37		
45.5	30.28		
46.5	26 427.87		
47.5	25.88		
48.5	23.12		
49.5	21.01		
50.5	18.27		
51.5	16.10		
52.5	13.44		
53.5	11.01		
54.5	08.08		

branches  $R_2$ ,  $R_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1$ ,  $P_2$  and  $P_1$ , and the other six satellite branches being  $^sR_{21}$ ,  $^RQ_{21}$ ,  $^OR_{12}$ ,  $^OP_{21}$ ,  $^PQ_{12}$  and  $^OP_{12}$ . The analysis shows that the spin doubling in the upper  $^2\Sigma$  state is extremely small so that we may expect the four branches  $R_2$ ,  $Q_2 + ^OR_{12}$ ,  $P_2 + ^PQ_{12}$  and  $^OP_{12}$  in the long wavelength sub-band and  $^sR_{21}$ ,  $R_1 + ^RQ_{21}$ ,  $Q_1 + ^OP_{21}$  and  $P_1$  branches in the short wavelength sub-band. Of the four branches expected in the long wavelength sub-band, the  $R_2$  head is not well resolved as the resolution in the region between  $R_2$  and  $Q_2$  heads is not adequate for the measurement of the  $R_2$  lines. Away from the  $Q_2$  head on the long wavelength side the three branches  $Q_2 + ^OR_{12}$ ,  $P_2 + ^PQ_{12}$  and  $^OP_{12}$  are easily identified. In the short wavelength sub-band the three branches  $R_1 + ^RQ_{21}$ ,  $Q_1 + ^OP_{21}$  and  $P_1$  are easily identified.

A starting point for the rotational analysis was made using the three main branches  $R_1$ ,  $Q_1$ ,  $P_1$  of the short wavelength sub-band. The  $J$  numbering is fixed in the usual way by using the combination relation  $R_1(J) - Q_1(J) = Q_1(J+1) - P_1(J+1) + \epsilon \simeq \Delta_1 F'(K)$ . The value of the combination defect  $\epsilon$  is found to be smaller than the random error in the  $\Delta_1 F'(K)$  values. This fact shows that the  $\Lambda$ -type doubling in the  $^2\Sigma - ^2\Pi_{3/2}$  component is extremely small and in the  $^2\Sigma - ^2\Pi_{1/2}$  component it is theoretically expected to be much smaller still.

As the spin doubling and  $\Lambda$ -type doubling effects are small, the  $J$  numbering is fixed in different branches of the whole 0-0 band by using the combination relations such as

$$R_1(J) - Q_1(J) = Q_1(J+1) - P_1(J+1) = Q_2(J) - P_2(J) = \Delta_1 F'(K)$$

and

$$R_1(J) - P_1(J) = ^OR_{12}(J) - ^OP_{12}(J) = Q_2(J) - ^OP_{12}(J) = \Delta_2 F'(K)$$

[since  $Q_2(J)$  coincides with  $^OR_{12}(J)$ ].

The  $J$  numbering in  $Q_2$ ,  $P_2$  and  $^OP_{12}$  branches and  $R_1$ ,  $Q_1$  and  $P_1$  is shown in Figs. 1 and 2 respectively. Tables 1 and 2 give the identified lines of the branches in the long wavelength and short wavelength sub-bands respectively.

#### 4. Evaluation of rotational constants

In general, the evaluation of rotational constants from  $\Delta_2 F$  values rather than  $\Delta_1 F$  values is to be preferred. But since a large number of  $\Delta_1 F'(K)$  values are available and the spin doubling, and  $\Lambda$ -type doubling effects are small, these are used for the determination of the rotational constant  $B'_0$  from the equation

$$\Delta_1 F'(K) = 2B'_v(K+1) - 4D'_v(K+1)^3 \quad \text{where} \quad K = J - \frac{1}{2}$$

by following the usual graphical procedure.

The origin of the whole band  $\nu_{00}$  and the value  $B'_0 - B_0$  were determined from the relation

$$Q_1(J) + Q_2(J) = 2\nu_{00} + 2B'_v + 2(B'_v - B''_v)(J + \frac{1}{2})^2$$

by adopting a graphical procedure. This relation follows from the Hill and Van Vleck expressions (HERZBERG<sup>5</sup>) for the levels of a  $^2\Pi$  state omitting the negligibly small terms in  $D$ .  $B''_0$  was then determined from the values of  $B'_0$  and  $B''_0 - B'_0$ .

The coupling constant  $A_0$  was determined from the  $Q_1$  and  $Q_2$  lines from the relation (BARROW<sup>6</sup>)

$$[Q_1(J) - Q_2(J) + A_1 F'(J - \frac{1}{2})]^2 = A^2 - 4A B''_v + 4B''_v{}^2(J + \frac{1}{2})^2$$

which follows from the same Hill and Van Vleck expressions for the levels of a  $^2\Pi$  state. It was also determined from the relation

$$[F''_2(J) - F''_1(J)]^2 = A^2 - 4A B''_v + 4B''_v{}^2(J + \frac{1}{2})^2$$

by using the experimental values of  $P_1(J) - {}^0P_{12}(J)$  for  $F''_2(J) - F''_1(J)$ . The two values of  $A_0$  agree closely within  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  and the average is finally adopted.

The head-head interval between the inner heads  $\nu R_1$  and  $\nu Q_2$  is experimentally obtained as  $2273 \text{ cm}^{-1}$  from grating measurements. The small difference of  $3 \text{ cm}^{-1}$  between this and  $A_0$  is due to the fact that the  $R_1$  and  $Q_2$  heads are formed at relatively low values of  $J$ . A similar situation is also observed in the  $\gamma$  system of PO recently analysed by K. SURYANARAYANA RAO<sup>7</sup>. Here the interval between the inner heads  $\nu Q_1$  and  $\nu P_2$  is experimentally observed as  $222.9 \text{ cm}^{-1}$  while the value of the coupling constant  $A_0$  is  $224 \text{ cm}^{-1}$ . Here also the two heads  $Q_1$  and  $P_2$  are formed at low values of  $J$ .

The values of  $r'_0$  and  $r''_0$  are determined from  $B'_0$  and  $B''_0$  respectively by using the well known relation between  $B_0$  and  $r_0$  (HERZBERG).

The rotational constants are summarised in Table 3.

Table 3

$\nu_{00} = 25334.93 \text{ cm}^{-1}$	$B'_0 = 0.3190 \text{ cm}^{-1}$	$r'_0 = 1.933 \text{ \AA}$
	$B''_0 = 0.3490 \text{ cm}^{-1}$	$r''_0 = 1.848 \text{ \AA}$
$A_0 = 2276 \text{ cm}^{-1}$		

The author takes this opportunity to express his deep indebtedness to Dr. P. TIRUVENGANNA RAO for his remarkable suggestions, stimulating advice and guidance throughout the progress of this work. The author is also thankful to Prof. K. R. RAO for his interest in this work.

<sup>5</sup> HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I. 1950.

<sup>6</sup> BARROW, R. F. P. P. S.: 64, 481 (1951).

<sup>7</sup> SURYANARAYANA RAO, K.: Canad. J. Phys. 36, 1526 (1958).

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke Erlangen

## Messung und Auswertung von Bogencharakteristiken (Ar, N<sub>2</sub>)

Von

H. MAECKER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Dezember 1959)

Die Feldstärke-Stromstärke-Charakteristiken zylindrischer Bögen hängen, wie in einer früheren Abhandlung gezeigt wurde, in eindeutiger Weise von der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion des Wärmestrompotentials  $S = \int_0^T \kappa dT$  ( $\kappa$  = Wärmeleitkoeffizient) des Bogengases ab. Daher kann man diese wichtigen Gaseigenschaften aus den Bogencharakteristiken ermitteln. Das dazu erforderliche Auswerteverfahren wird auf Grund des obigen Zusammenhanges abgeleitet und auf Messungen am Stickstoffbogen angewendet. — Für genaue Messungen der Bogencharakteristik wurde der „Kaskadenbogen“, bei dem das Rohr für den Bogen von wassergekühlten und zentral durchbohrten Cu-Platten gebildet wird, weiterentwickelt, so daß 10 kW/cm Bogensäule umgesetzt werden können und so ein hoher Ionisationsgrad gewährleistet wird. — Das Ergebnis dieser Untersuchungen sind die Charakteristiken von Ar und N<sub>2</sub>, die  $\sigma(S)$ -Kurve von N<sub>2</sub> und schließlich die Strahlungsdichte  $u(\sigma)$  für N<sub>2</sub>.

### I. Problemstellung

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> war aus der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit eines Gases in Abhängigkeit von der Temperatur die Feldstärke-Stromstärke-Charakteristik eines zylindrischen Bogens in diesem Gase bei vernachlässigbarer Strahlung abgeleitet worden. Es ergab sich, daß, ganz stark vereinfacht, die  $E$ - $I$ -Charakteristik eine ähnliche Form hat wie die Materialfunktion des Bogengases  $\sigma(S)$ , wenn  $\sigma$  die von der Temperatur abhängige elektrische Leitfähigkeit und  $S$  das Wärmestrompotential, gebildet aus der totalen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  durch Integration über die Temperatur  $T$ , also  $S = \int_0^T \kappa dT$  bedeutet. Nachdem so der Zusammenhang zwischen der Bogencharakteristik und den Materialeigenschaften des Gases geklärt ist, kann nun auch umgekehrt von einer gemessenen Bogencharakteristik auf die Materialfunktion  $\sigma(S)$  des Bogengases geschlossen werden. Das dazu notwendige Verfahren wird im ersten Teil dieser Abhandlung hergeleitet und durch eine Korrektur für geringe Strahlungsverluste ergänzt. — Voraussetzung

<sup>1</sup> MAECKER, H.: Z. Physik 157, 1 (1959).

zur Anwendung dieses Auswerteverfahrens ist jedoch eine genau gemessene Charakteristik eines zylindrischen Bogens, damit trotz der erforderlichen Differentiation eine ausreichende Genauigkeit der Ergebniskurve erzielt wird. Außerdem ist eine hohe Leistungsaufnahme pro Einheit der Bogenlänge erwünscht, um auch die Eigenschaften eines weitgehend ionisierten Plasmas kennenzulernen. Zu diesem Zweck wurde der „Kaskadenbogen“ entwickelt, der im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben wird. Schließlich werden Messungen am Argon- und Stickstoffbogen mitgeteilt und das Auswerteverfahren auf den letzteren angewendet. Das Endergebnis sind die  $\sigma(S)$ -Kurve, die  $\varrho_e(I)$ -Kurve ( $\varrho_e$  = relativer, effektiver Radius des Bogens) und — auf Grund von Strahlungsmessungen — die  $u(\sigma)$ -Kurve für N<sub>2</sub> ( $u$  = ausgestrahlte Leistung pro Volumeneinheit).

## II. Einführung

Zur Einführung sei das Verfahren zur Herleitung der Charakteristik aus den Eigenschaften des Bogengases noch einmal kurz skizziert, da es für das Verständnis des folgenden notwendig ist.

Die Energiebilanz fordert, daß die einem Volumenelement des Bogens zugeführte elektrische Leistung  $j \cdot E = \sigma \cdot E^2$  ( $j$  = Stromdichte) von der Divergenz des Wärmestroms  $-\kappa \text{ grad } T$  nach außen zur Rohrwand abgeleitet werden muß, d. h. in Zylinderkoordinaten

$$\sigma \cdot E^2 + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \kappa \frac{dT}{dr} \right) = 0. \quad (1)$$

Da der Druck im Bogen konstant ist (von magnetischer Kompression kann im allgemeinen abgesehen werden), hängt  $\kappa$  nur von  $T$  ab, so daß es möglich ist, ein Wärmestrompotential  $S$  (früher als Wärmeleitfunktion bezeichnet) durch die Definition

$$S = \int_0^T \kappa dT; \quad dS = \kappa dT \quad (2)$$

einzuführen, wodurch sich Gl. (1) reduziert auf

$$\sigma \cdot E^2 + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dS}{dr} \right) = 0. \quad (3)$$

Hierin kommt nur noch der Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und  $S$  als Materialfunktion vor. Man kann demnach aus einer Charakteristik, die eindeutig aus der Energiebilanz hervorgeht, prinzipiell nur diese Materialfunktion  $\sigma(S)$  ermitteln.

Zur theoretischen Bestimmung der Charakteristik wurde  $\sigma(S)$  nach einem Vorschlag von G. SCHMITZ<sup>2</sup> durch einen zweiteiligen Streckenzug

<sup>2</sup> SCHMITZ, G.: Z. Naturforsch. **10a**, 495 (1955).



approximiert, der zunächst vom Ursprung an der Abszisse entlang läuft und von einem geeigneten Anfangspunkt einer geneigten Geraden folgt. Mit dieser als sehr gut erwiesenen Näherung läßt sich die Energiebilanz analytisch lösen und führt zu folgender Parameterdarstellung der Charakteristik im Leistungs-Leitwert-System:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{a) einfache Näherung} & \text{b) Minimummethode} \\ L = 4\pi z f S_0 & L = 6\pi z f_1 S_0 \\ G = 6,73 R^2 \sigma_0 e^{-\frac{1}{zf}} & G = 6,73 R^2 \frac{2f}{3f_1} \sigma_0 e^{-\frac{2}{3zf_1}} \\ z = 1,2484 \quad f = \int_0^S \sigma dS / \sigma_0 S_0 & f_1 = \int_0^{S_0} \int_0^S \sigma dS dS / S_0 \int_0^{S_0} \sigma dS_0, \end{array} \right\} \quad (4)$$

wobei sich die linke Seite auf eine einfache Näherung, die rechte auf die bessere Minimummethode bezieht. Von diesen  $L$ - $G$ -Charakteristiken kommt man in logarithmischer Darstellung leicht durch Drehung des Koordinatensystems um  $45^\circ$  nach links auf die entscheidenden  $E$ - $I$ -Charakteristiken mittels der Beziehungen

$$L = I \cdot E \quad G = \frac{I}{E}. \quad (5)$$

Die Charakteristikengleichung (4) kann man formal durch ein Kanalmodell mit variablem Kanal beschreiben, in dem die Temperatur innen konstant ist und vom relativen Kanalradius  $\varrho_{\text{th}} = r_{\text{th}}/R$  an logarithmisch auf Null beim Rohrradius  $R$  abfällt. Die elektrische Leitfähigkeit wird ebenfalls als konstant innerhalb des etwas größeren elektrischen Radius  $\varrho_e = r_e/R$  angesehen, fällt dann aber unmittelbar auf Null ab. Mit dieser Beschreibungsweise geht das Gleichungssystem (4) über in die gleichwertige Form:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{a) einfache Näherung} & \text{b) Minimummethode} \\ L = -\frac{2\pi S_0}{\ln \varrho_{\text{th}}} & \varrho_{\text{th}} = e^{-\frac{1}{2zf}} \quad \varrho_{\text{th}} = e^{-\frac{1}{3zf_1}} \\ G = \pi R^2 \varrho_e \sigma_0 & \varrho_e = 1,46 e^{-\frac{1}{2zf}} \quad \varrho_e = 1,46 \sqrt{\frac{2f}{3f_1}} e^{-\frac{1}{3zf_1}} \end{array} \right\} \quad (6)$$

Setzt man für eine erste grobe Näherung die langsam veränderlichen  $f$ -Werte und damit die Kanalradien konstant, dann zeigt sich, daß im logarithmischen System die  $L$ - $G$ -Charakteristik lediglich eine verschobene  $\sigma(S)$ -Kurve ist, wobei die  $L$ - und  $S$ -Achsen bzw. die  $G$ - und  $\sigma$ -Achsen einander zuzuordnen sind. — Die  $f$ -Faktoren, die mit Hilfe der in Gl. (4) angegebenen Integrationen aus der  $\sigma(S)$ -Kurve zu bestimmen sind, bewirken noch eine gewisse Verzerrung. Dem Minimum in der  $E$ - $I$ -Charakteristik entspricht ungefähr die Stelle mit dem Anstieg Eins in der logarithmischen  $\sigma(S)$ -Funktion.

### III. Auswertung von Charakteristiken

So, wie dieses Gleichungssystem die Möglichkeit bietet, aus der gegebenen Materialfunktion  $\sigma(S)$  für das Bogengas die Charakteristik vor- auszuberechnen, kann man umgekehrt aus einer gemessenen Charakteristik die Materialfunktion  $\sigma(S)$  und nur diese bestimmen.

**a) Einfache Näherung.** Als Grundlage für die Auswertung einer gemessenen Charakteristik mit dem Ziel, die Materialfunktion  $\sigma(S)$  für das betreffende Bogengas zu erhalten, wählen wir zunächst die beiden linken Gleichungen von (4). Gemäß der Definitionsgleichung für  $f$  gilt

$$f S_0 \sigma_0 = \int_0^{S_0} \sigma dS \quad (7)$$

und nach Differenzieren

$$d \ln \frac{1}{f} + \left( \frac{1}{f} - 1 \right) d \ln S_0 - d \ln \sigma_0 = 0. \quad (8)$$

Durch Differentiation der logarithmierten Charakteristikengleichungen findet man

$$\left. \begin{aligned} d \ln S_0 &= d \ln L + d \ln \frac{1}{f} \\ d \ln \sigma_0 &= d \ln G + \frac{1}{zf} d \ln \frac{1}{f}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

womit Gl. (8) transformiert werden kann in

$$\frac{d \left( \frac{1}{f} - 1 \right)}{d \ln L} + a \left( \frac{1}{f} - 1 \right) - a \frac{d \ln G}{d \ln L} = 0 \quad \text{mit} \quad a = \frac{z}{z-1} = 5,026. \quad (10)$$

Bezeichnet man  $\left( \frac{1}{f} - 1 \right)$  mit  $y$  und  $\ln L$  mit  $x$ , ferner  $\frac{d \ln G}{d \ln L}$  mit  $f(x)$ , dann lautet diese Gleichung

$$\frac{dy}{dx} + ay - af(x) = 0 \quad (11)$$

mit der Lösung

$$y = ae^{-ax} \left( C - \int f(x) e^{ax} dx \right) \quad (12)$$

oder nach Einsetzen der verwendeten Substitutionen

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{a}{L^a} \left( C + \int_0^G \frac{L^a}{G} dG \right). \quad (13)$$

Die erscheinende Integrationskonstante muß Null sein, da mit Annäherung von  $G \rightarrow 0$  das Integral immer kleiner wird und für  $C$  mit  $L = 4\pi z f S_0$  die Gleichung  $C = \text{const } S_0 L^{a-1} (1-f)$  resultiert, in der beim Grenzübergang  $S_0$  und  $L^{a-1}$  verschwinden. Mit Hilfe der Lösungsgleichung (13) kann nun aus der gemessenen  $L$ - $G$ -Charakteristik zunächst

der Füllfaktor  $f$  und damit aus den Charakteristiken­gleichungen (4 links) die gesuchte Materialfunktion  $\sigma_0(S_0) = \sigma(S)$  in einfacher Näherung berechnet werden.

b) **Minimummethode.** Besser ist es, die genauere Minimummethode zu wählen, deren Lösung auf die gleiche Differentialgleichung zurückgeführt werden kann, wenn man nur an Stelle von bisher  $\sigma_0$  jetzt  $\int_0^{S_0} \sigma dS$  als Variable einführt und die zuständigen Charakteristiken­gleichungen (4 rechts) verwendet. Dann resultiert für  $f_1$ :

$$\frac{1}{f_1} = 2 + \frac{A}{L^A} \int_0^G \frac{L^A}{G} dG \quad \text{mit} \quad A = \frac{3z}{3z-2} = 2,146, \quad (14)$$

woraus mit den etwas umgeformten Charakteristiken­gleichungen (4 rechts)

$$S_0 = \frac{L}{6\pi z f_1} \quad \text{und} \quad \int_0^{S_0} \sigma dS = \frac{3GS_0 f_1}{2 \cdot 6,73 R^2} e^{\frac{2}{3z f_1}} \quad (15)$$

zunächst  $\int_0^{S_0} \sigma dS$  als Funktion von  $S_0$  und schließlich durch Differentiation  $\sigma(S)$  selbst herauskommt.

c) **Schwache Strahlung.** Wenn die Strahlungsverluste zwar nicht mehr vernachlässigbar sind, aber doch nur eine kleine Störung darstellen, dann können sie in erster Näherung dadurch erfaßt werden, daß die spezifische Strahlung  $u$  in ihrer *radialen* Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  proportional gesetzt wird, wobei der Proportionalitätsfaktor eine Funktion der Achsenwerte bleibt. Auf Grund der Definition des Leitwertes und der Strahlungsverluste pro cm Säulenlänge

$$G = 2\pi \int_0^R \sigma r dr \quad L_u = 2\pi \int_0^R u r dr \quad (16)$$

mit der genannten Annahme

$$\frac{u}{u_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (17)$$

findet man für den radialen Abfall

$$u \approx \frac{L_u}{G} \sigma. \quad (18)$$

Aus der Elenbaas-Hellerschen Gleichung unter Berücksichtigung der Strahlung

$$\sigma E^2 - u + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dS}{dr} \right) = 0 \quad (19)$$

wird mit der Annahme Gl. (18)

$$\sigma \left( E^2 - \frac{L_u}{G} \right) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dS}{dr} \right) = 0, \quad (20)$$

in der die Klammer  $(E^2 - L_u/G)$  in  $E^2(1 - L_u/L)$  umgeformt werden kann. Dementsprechend tritt an Stelle der vom Wärmestrom zur Rohrwand abgeleiteten Leistung  $L$  jetzt die um die Abstrahlung verminderte Leistung  $L(1 - L_u/L)$ . Dagegen bleiben der Leitwert  $G$  und die Stromstärke  $I$  unverändert. Führt man diese Umbenennungen in die früheren Lösungen ein, dann liefert die korrigierte Gl. (14)

$$\frac{1}{f_1} = 2 + \frac{A}{L^A (1 - L_u/L)^A} \int_0^G \frac{L^A (1 - L_u/L)^A}{G} dG \quad (21)$$

zusammen mit den modifizierten Charakteristikengleichungen

$$S_0 = \frac{L(1 - L_u/L)}{6\pi z f_1} \quad \text{und} \quad \int_0^{S_0} \sigma dS = \frac{3G S_0 f_1}{2 \cdot 6,73 R^2} e^{\frac{2}{3z f_1}} \quad (22)$$

wiederum die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion des Wärmestrompotentials  $S$ .

Will man auch noch die spezifische Strahlung  $u$  etwa als Funktion von  $S$  oder  $\sigma$  bestimmen, dann muß in höherer Näherung gerechnet werden; ebenso dann, wenn die Strahlungsverluste  $L_u$  einen wesentlichen Anteil an der Gesamtleistung  $L$  haben.

#### IV. Bogenanordnung

Um die beschriebene Auswertemethode auf gemessene Charakteristiken anwenden zu können, muß der Bogen dieselben Voraussetzungen erfüllen, wie sie in der theoretischen Ableitung gemacht worden sind, d.h. vor allem, daß Zylindersymmetrie herrscht und keine Energie durch Konvektionsströme irgendwelcher Art abgeführt wird. Diese Forderungen würde ein in einem isolierenden, geschlossenen Rohr brennender Bogen erfüllen, wobei man etwa an ein wassergekühltes Quarzrohr denken könnte. Eine solche Anordnung gestattet aber nur einen begrenzten Leistungsumsatz, maximal etwa 1 kW/cm Säulenlänge. Bei einer derartigen Leistungsaufnahme ist jedoch der Ionisationsgrad des Bogengases im allgemeinen noch verhältnismäßig gering, während durch diese Untersuchungen auch die Verhältnisse bei nahezu vollständiger Ionisation erfaßt werden sollen. Auf Grund unserer Erfahrungen mit wassergekühlten und zentral durchbohrten Kupferplatten<sup>3</sup>, durch die ein Bogen eingeschnürt werden kann, wurde der sog. „Kaskadenbogen“

<sup>3</sup> MAECKER, H.: Z. Physik **141**, 198 (1955).

entwickelt, in dem das Rohr aus einer Reihe isoliert zusammengesetzter Kupferplatten dieser Art gebildet wird<sup>4</sup>. Durch diese Anordnung vereinigt man die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupfers mit der Forderung nach Isolation des den Bogen umgebenden Rohrs. Die Dicke der Platten muß so klein sein, daß der Spannungsabfall an der Bogenstrecke innerhalb einer Platte kleiner ist als die Summe von Anoden- und Kathodenfall, die beim Ansetzen des Bogens gebildet werden müßten. Eine

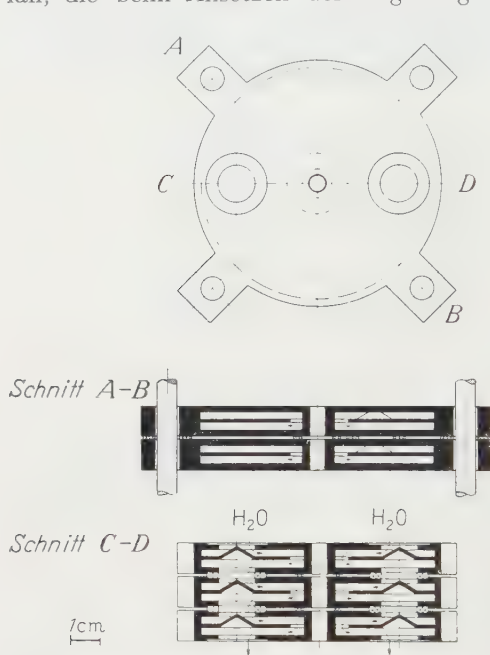


Fig. 1. Konstruktion der Einzelplatten des Kaskadenbogens

schematische Darstellung eines derartigen Kaskadenbogens wurde bereits von F. BURHORN<sup>5</sup> gegeben. Die Konstruktion der Platten geht im einzelnen aus Fig. 1 hervor: durch die zentralen Bohrungen von 5 mm  $\varnothing$  in den 10 mm starken Platten brennt der Bogen. Der wasserdurchströmte Hohlraum in jeder Platte ist durch eine Mittelscheibe in zwei Teile geteilt, damit das durch die beiden Löcher an der Oberseite zugeführte Wasser radial zur Mitte getrieben wird, dort an dem äußeren Mantel des zentralen Zylinders umgelenkt wird und aus den beiden Löchern an der Unterseite austreten und zur anschließenden Platte

gelangen kann. Diese Wasserführung gewährleistet im Gegensatz zu allen anderen, daß das Wasser auch bei starker Strömung durch die Zentrifugalkräfte an den inneren Zylinder angedrückt wird. Die Platten werden mit vier isolierten Bolzen am Rande zusammengepreßt, jedoch durch isolierende Abstandsringe auf 1 mm Abstand gehalten. Gummiringe um die Wasserlöcher sorgen für einen dichten Abschluß. Außerdem liegt ein Aluminiumoxydtring zentrisch zwischen den Platten, um Gasströmungen zwischen den Platten zu vermeiden. Eine ganze Reihe solcher Platten bilden die eigentliche Kaskade (s. Fig. 2), die jedoch zur Erzielung des symmetrischen Abschlusses durch je zwei Abstandsstücke und zwei geeignete Endplatten, deren Bohrung etwas größer sein darf, abgeschlossen wird.

<sup>4</sup> MAECKER, H.: Z. Naturforsch. **11a**, 457 (1956).

<sup>5</sup> BURHORN, F.: Z. Physik **155**, 42 (1959).



Der Symmetrieabschluß der Kaskade ist notwendig, weil sonst die eigenmagnetischen Kräfte eine Strömung<sup>3</sup> durch das Rohr hindurch verursachen könnten. Denn wegen der höheren Stromdichte in der Kaskade ist der Druck hier etwas größer als in den Bereichen außerhalb der Kaskade. Bei Symmetrieanordnung wirken die eigenmagnetischen Kräfte unmittelbar am Ende der Kaskade als radial nach innen wirkende Pumpe, die kaltes Gas von außen ansaugt, im Bogen aufheizt und in

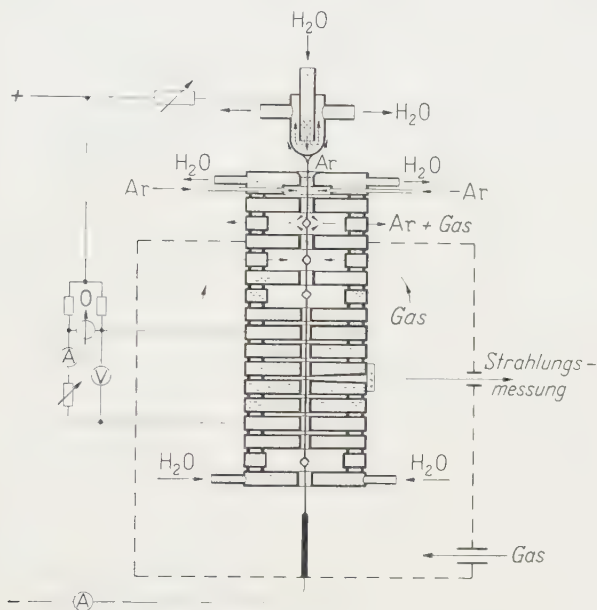


Fig. 2. Gesamtanordnung des Kaskadenbogens

Achsenrichtung nach außen hin beschleunigt. Da sich der gleiche Vorgang auch an den beiden äußeren Platten abspielt, treffen in den beiden Außenräumen zwischen den Abstandsstücken zwei Plasmaströme aufeinander und bilden einen Plasmateller. Bei unsymmetrischer Anordnung würden dieselben Kräfte eine Gesamtströmung durch das Rohr verursachen. Die Kaskade kann in einem Kessel, dem das zu untersuchende Gas zugeführt wird, untergebracht werden.

Zweckmäßigerweise wird die Wolfram- oder bei aggressiven Gasen die Kohlekathode unten angeordnet. Als Anode hat sich für Edelgase eine von BUSZ und FINKELNBURG<sup>6</sup> beschriebene, wassergekühlte Kupferkalotte bewährt. Bei anderen Gasen bildet sich an dieser Anode ein Brennfleck, aus dem ein Kupferdampfstrahl austritt und über kurz oder lang die Zerstörung der Kalotte herbeiführt. In diesem Fall könnte man eine dicke Kohleanode verwenden, deren kondensierbare Fremdstoffen sich an den

<sup>6</sup> BUSZ, G., u. W. FINKELNBURG: Z. Physik **139**, 212 (1954).

kalten Kaskadenendplatten niederschlagen. Man läuft jedoch Gefahr, daß durch gasförmige Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Bogengas (CN, CH) Verunreinigungen in die Säule einwandern. Wir haben deswegen eine Gasanode entwickelt, bei der die wassergekühlte Cu-Anode von einem zusätzlichen Argonstrom umspült wird, so daß der elektrische Strom vom Bogengas in das Argon vor der Anode übertreten muß. Im einzelnen sieht man an der Fig. 2, daß sich oben an die Kaskade nochmals ein Klotzpaar anschließt, zwischen dem das dem Kessel zugeführte Gas durch die anschließende Lochplatte nach oben entweichen kann. Hier trifft der Gasstrom auf den von der darüberliegenden Platte in tangentialer Richtung zugeführten Argonstrom, so daß beide Strömungen zwischen den beiden oberen Platten nach außen abströmen. Der andere Teil des Argonstroms umgibt die Anode, so daß eine Brennfleckbildung unterbunden ist.

Zwischen den beiden mittleren Platten ist der Aluminiumoxydtring weggelassen, und der Abschluß des Bogenvolumens wird von einem gasdicht angebrachten Quarzfenster, durch das hindurch Strahlungsmessungen vorgenommen werden können, bewerkstelligt. Um gerade an dieser Stelle die Störung des Bogens möglichst gering zu halten, beträgt der Abstand dieser beiden Platten nur 0,5 mm.

### V. Messung der Charakteristik und der Strahlung

Die Stromstärke kann in üblicher Weise mit Hilfe eines geschunteten Amperemeters im Hauptstromkreis gemessen werden.

Die Feldstärke des in der eigentlichen Kaskade brennenden Bogen-teils wird zweckmäßig aus der Spannungsdifferenz an den beiden vorletzten Platten bestimmt, weil so der Einfluß der inhomogenen Elektrodengebiete ausgeschaltet wird. Zur Vermeidung von Fehlern durch Kontaktpotentiale zwischen diesen Sondenplatten und dem Bogen fließt ein Strom von 0,25 Amp von jeder der beiden Platten über geeignete Widerstände zur positiven Klemme der Spannungsquelle. So sind die elektrischen Verhältnisse an beiden Sondenplatten gleich und die gemessene Spannungsdifferenz gleicht genau der an der Bogensäule befindlichen. Diese durch den Abstand der Sondenplatten dividiert, liefert unmittelbar die Feldstärke innerhalb der Kaskade.

Zur Messung der Gesamtstrahlung wird das aus dem mittleren Zwischenraum austretende Bogenlicht mit Hilfe eines Quarzflußspat-achromats auf einen Präzisionsspalt fokussiert und dann auf eine geeichte Thermosäule geworfen. Unter Berücksichtigung der Raumwinkelverhältnisse läßt sich der Meßwert auf die Strahlungsleistung/cm Säulenlänge umrechnen.

Diese Bogenanordnung gewährleistet wohl definierte Verhältnisse und ermöglicht eine sehr hohe Leistungszufuhr von  $\sim 10$  kW/cm Bogensäule

bzw. 6 kW/cm<sup>2</sup> Oberfläche. Daher kann der Ionisationsgrad bei Argon bis weit über Eins, d.h. also Mehrfachionisation, und bei Stickstoff bis dicht an die vollständige Ionisation gebracht werden.

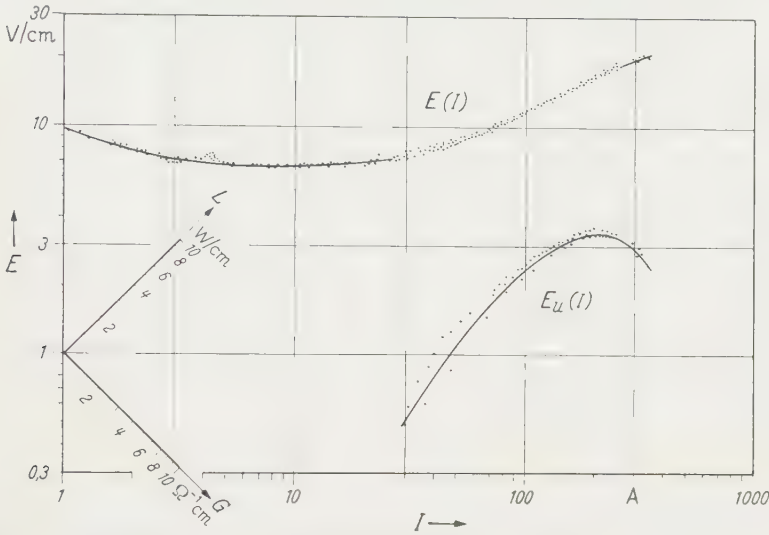


Fig. 3.  $E$ - $I$ -Charakteristik und  $E_u$ - $I$ -Strahlungscharakteristik des Argonbogens ( $2R = 0,5$  cm;  $p = 1$  atm)

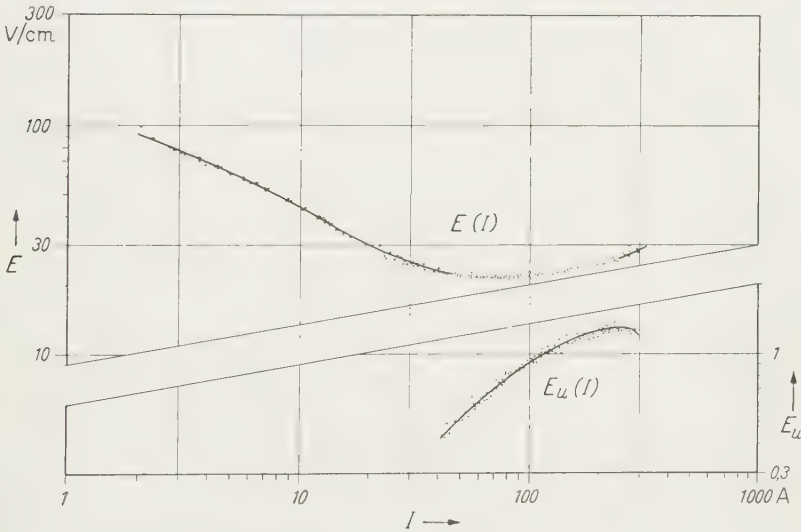


Fig. 4.  $E$ - $I$ - und  $E_u$ - $I$ -Charakteristiken des Stickstoffbogens ( $2R = 0,5$  cm;  $p = 1$  atm)

Fig. 3 zeigt in doppeltlogarithmischer Darstellung die für Argon gemessene  $E$ - $I$ -Charakteristik, deren Meßpunkte eine gute Reproduzierbarkeit aufweisen. In das Diagramm ist außerdem noch das um 45°

nach rechts gedrehte  $L$ - $G$ -Achsenkreuz eingetragen, so daß auch die gemessene Strahlungsleistung  $L_u$  als Funktion der Stromstärke aufgenommen werden kann. Auch ohne dies läßt sich eine fiktive Feldstärke  $E_u$  gemäß der Gleichung  $E_u = L_u/I$  definieren, die man über  $I$  als Strahlungscharakteristik aufträgt. Für eine gegebene Stromstärke liefert dann das Produkt  $I \cdot E_u$  die betreffende Strahlungsleistung. Wie man sieht, erreicht diese mehr als 20% der Gesamtleistung, bei großen Stromstärken nimmt aber dieser Anteil wegen der durch thermische Expansion bedingten Teilchenzahlverdünnung wieder ab. In Fig. 4 ist die gemessene  $E$ - $I$ -Charakteristik für Stickstoff dargestellt, die im Vergleich zur Argon-Charakteristik nach oben rechts zu höheren Leistungen verschoben ist, während die ebenfalls eingetragenen Strahlungsverluste im Stickstoffbogen deutlich kleiner als bei Argon sind. Die Erklärung hierfür liegt einfach in der Tatsache, daß die Wärmeleitung und damit die Leistung bei Argon viel kleiner ist, und zwar nicht nur wegen des größeren Atomgewichts, sondern auch wegen des Fehlens der Beiträge von Dissoziationsprozessen zur Wärmeleitung.

## VI. Auswertung der $N_2$ -Charakteristik

Zur Auswertung der  $N_2$ -Charakteristik wird zunächst die durch Gl. (21) vorgeschriebene Integration durchgeführt, die als Ergebnis die

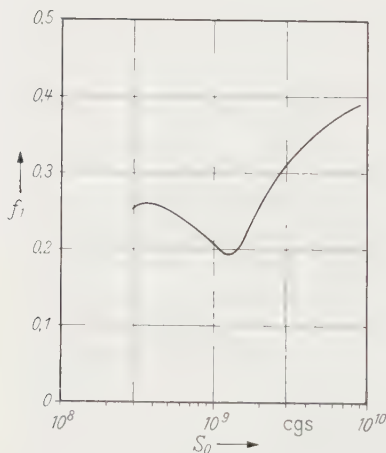


Fig. 5.  $f_1(S_0)$  für  $N_2$  als erstes Auswertungsergebnis

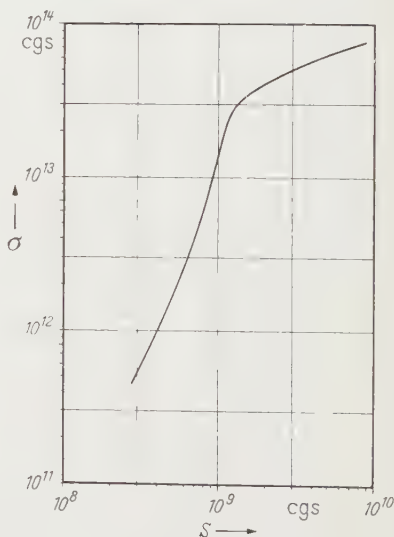


Fig. 6.  $\sigma(S)$  für  $N_2$  als Endergebnis

Funktion  $f_1(L)$  und mit der Beziehung  $S_0(L)$  in Gl. (22) die in Fig. 5 dargestellte Kurve  $f_1(S_0)$  liefert. Von hier führt die Gl. (22 rechts) zu

dem Integral  $\int_0^{S_0} \sigma dS$  als Funktion von  $S_0$ , aus dem sich durch Differentiation die gesuchte Materialfunktion  $\sigma(S)$  für Stickstoff ergibt. Diese in Fig. 6 wiedergegebene Kurve zeigt erwartungsgemäß, entsprechend den Gln. (4), in ihrer Charakteristik den gleichen relativen Verlauf wie

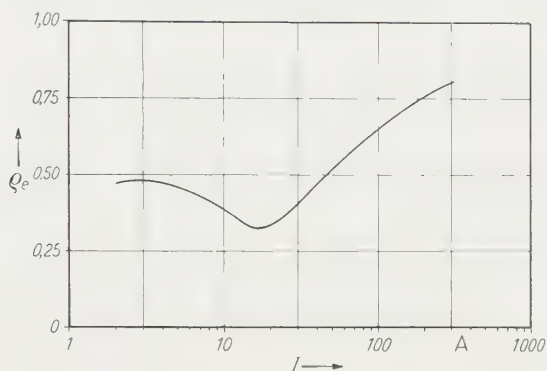


Fig. 7. Effektiver Bogenradius  $\rho_e = r_e/R$  für  $N_2$  als Funktion von  $I$

die Ausgangscharakteristik, wenn man die  $S$ -Achse mit der  $L$ -Achse und die  $\sigma$ -Achse mit der  $G$ -Achse identifiziert. Ein Vergleich dieser

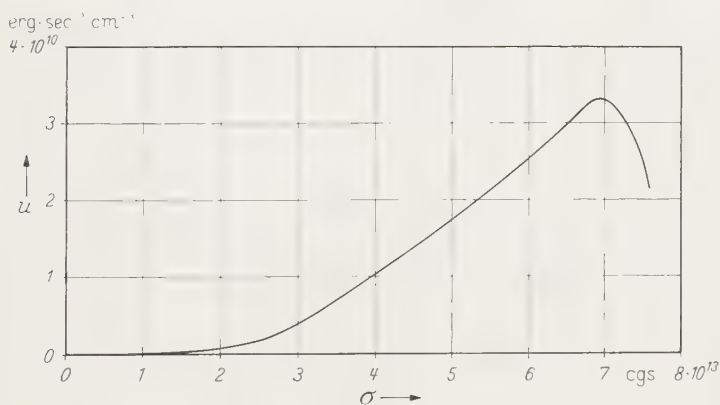


Fig. 8. Strahlungsdichte  $u(\sigma)$  für  $N_2$

Kurve mit der theoretisch auf Grund der kinetischen Theorie berechneten und mit der aus spektroskopischen Messungen resultierenden soll später durchgeführt werden.

Einen interessanten Einblick in die Verhältnisse des Stickstoffbogens vermittelt der nach Gl. (6b) zu berechnende, effektive Leitfähigkeitsradius  $\rho_e$  als Funktion der Stromstärke  $I$ . Wie Fig. 7 zeigt, durchläuft der  $N_2$ -Bogen als Niederstrombogen einen größten Durchmesser, der



auf einen großen Wärmeleitwert, bedingt durch Dissoziationsprozesse, und damit auf einen großen Füllfaktor  $f$  hinweist. Die sich mit zunehmender Stromstärke ausbildende Verengung des Bogens bis zu einem minimalen Durchmesser bringt die optisch markante Entstehung des Bogenkerns und die damit verbundene Umwandlung zum Hochstrombogen zum Ausdruck. Dieser Kern wird dann bei höheren Stromstärken naturgemäß dicker.

Während eine genauere Berücksichtigung der Strahlung in den bisherigen Ergebnissen wegen ihres geringen Einflusses kaum nachweisbare Verbesserungen bringt, würde die Berechnung der spezifischen Strahlung  $u_0(\sigma_0)$  nach Gl. (18) doch recht fehlerhafte Resultate liefern. Eine durch Reihenentwicklung gesteigerte Genauigkeit führt zu der in Fig. 8 dargestellten Kurve\*.

Die Auswertung der Argon-Charakteristik kann wegen des hohen Anteils der Strahlung nicht nach dem oben beschriebenen Formalismus vorgenommen werden, sondern bedarf einer eigenen Untersuchung.

Bei den Versuchen und Messungen waren Fräulein H. BRÄNDLEIN und Herr A. CORDES behilflich; die numerischen Auswertungen hat Fräulein H. GERLACH durchgeführt. Hierfür bin ich allen Beteiligten zu großem Dank verpflichtet.

\* Diese Rechnungen hat Herr Dr. FRIE in dankenswerter Weise durchgeführt.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

# **Untersuchung des Zerfalls** **$\text{Bi}^{212}(\text{ThC}) \xrightarrow{\beta} \text{Po}^{212}(\text{ThC}') \xrightarrow{\alpha} \text{Pb}^{208}(\text{ThD})$** **durch $(\gamma, \alpha)$ -Koinzidenzen\***

Von

ULRICH HAUSER\*\* und WERNER KERLER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Januar 1960)

The  $\gamma$ -spektrum of  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  has been measured by  $(\gamma, \alpha)$ -coincidences with a fast-slow coincidence apparatus. The results are in excellent agreement with the conversion lines found by the LATYSHEV group. The absolute  $\gamma$ -intensities have also been determined in order to get spins and parities of the levels by calculating the absolute conversion coefficients. The  $\beta$ -intensity leading to the excited states of  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  is estimated to be about one third of that measured by BURDE and ROZNER by  $(\beta, \alpha)$ -coincidences. Three  $\gamma$ -lines measured by CHINAGLIA and DEMICHELE by  $(\gamma, \alpha)$ -coincidences do not agree with our results. The  $2^+$  assignment of the first excited state is now well established, but for the other levels in the decay scheme there is still some uncertainty concerning spin and level assignment.

## **1. Einleitung**

Die angeregten Zustände der Nachbarkerne des doppelmagischen  $^{126}_{82}\text{Pb}^{208}$  sind im Hinblick auf das Schalenmodell von besonderem Interesse. Verschiedene theoretische Versuche wurden in letzter Zeit gemacht, diese Zustände mit dem Schalenmodell zu berechnen<sup>1,2</sup>; andererseits zeigen einige dieser Kerne auch schon Eigenschaften, die zum Teil als kollektive Phänomene interpretiert werden.

$^{128}_{84}\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  gehört zu diesen Nachbarkernen, zerfällt durch  $\alpha$ -Emission in  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  und ist ein Folgeprodukt der Thorium-Zerfallsreihe. Fig. 1 zeigt die Zerfallsreihe ab  $\text{Pb}^{212}(\text{ThB})$ <sup>3,4</sup>. Über die angeregten Zustände von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  ist überraschend wenig bekannt, obwohl die experimentellen Untersuchungen über die Thorium-Zerfallsreihe

\* Vorgetragen auf der Physiker-Tagung, Berlin 2. Oktober 1959. — HAUSER, U., u. W. KERLER: Phys. Verh. **10**, 154 (1959).

\*\* Gegenwärtige Adresse: Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.

<sup>1</sup> PRYCE, M. H. L.: Proc. Phys. Soc. A **65**, 773 (1952). — ELLIOT, J. P., u. A. M. LANE: Handbuch der Physik, Bd. XXXIX. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.

<sup>2</sup> BERGSTRÖM, I.: S. 215 ff. — WAHLBORN, S.: S. 246 ff. In: Proc. of the Rehovoth Conference. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1958.

<sup>3</sup> STROMINGER, D., J. M. HOLLANDER u. G. T. SEABORG: Rev. Mod. Phys. **30**, 585 (1958).

<sup>4</sup> DZELEPOW, B. S., u. L. K. PEKER: Decay Schemes of Radioactive Nuclei. Moskau: Academy of Sciences of the USSR Press 1958.

schon vor 50 Jahren begonnen haben\*. Selbst neuere Experimente stehen miteinander in Widerspruch.

Verschiedene experimentelle Schwierigkeiten sind die Ursache dafür, daß der Zerfallszweig  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC}) \xrightarrow{\beta} \text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  noch nicht gut bekannt ist. Höchstens ein Drittel der  $\beta$ -Zerfälle von  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC})$  gehen auf die angeregten Zustände von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  über und enden hauptsächlich auf dem ersten angeregten Zustand von 727 keV. Da sich bei der Untersuchung der  $\gamma$ -Zerfälle der angeregten Zustände von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  der Zerfallszweig  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC}) \xrightarrow{\alpha} \text{Ti}^{208}(\text{ThC}'') \xrightarrow{\beta} \text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  nicht abtrennen läßt, muß man in Koinzidenz messen. Leider lassen sich durch  $(\beta, \gamma)$ -Koinzidenzen die Zerfälle  $\text{Pb}^{212}(\text{ThB}) \xrightarrow{\beta} \text{Bi}^{212}(\text{ThC})$  und  $\text{Ti}^{208}(\text{ThC}'') \xrightarrow{\beta} \text{Pb}^{208}(\text{ThD})$

(ThD) nicht ausschalten, so daß nur noch  $(\beta, \alpha)$ - bzw.  $(\gamma, \alpha)$ -Koinzidenzen bleiben. Hierbei sind wegen der großen Intensität der  $\gamma$ -Linien der Nachbarkerne und des relativ schlechten zeitlichen Koinzidenzlösevermögens, das durch die Halbwertszeit des  $\alpha$ -emittierenden Grundzustandes des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  von  $0,3 \mu\text{sec}$  bedingt ist, sehr sorgfältig Zufallskoinzidenzen zu vermeiden. Außerdem sind echte  $(\alpha, \gamma)$ -Koinzidenzen des Zerfallszweiges  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC}') \xrightarrow{\alpha} \text{Ti}^{208}(\text{ThC}'')$  und die in Thorium-Präparaten oft auftretenden Radium-Verunreinigungen auszuschalten.

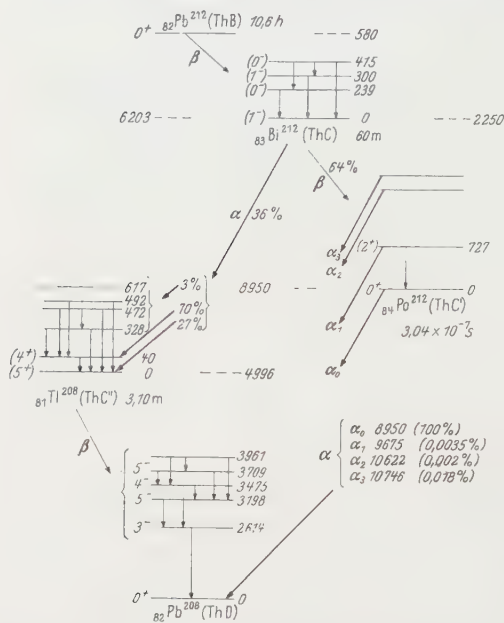


Fig. 1. Bisher bekanntes Zerfallsschema von  $\text{Pb}^{212}(\text{ThB})$  nach STROMINGER, HOLLANDER und SEABORG<sup>3</sup> und DZELEPOW und PEKER<sup>4</sup>. Die Energien sind in keV angegeben

Das totale Konversionselektronen-Spektrum von Thorium wurde von LATYSHEV u. Mitarb.<sup>5</sup> mit großer Präzision gemessen. Jedoch lassen

\* In der Dissertation von G. T. EMERY, Harvard-Universität 1959, werden über 200 experimentelle und theoretische Arbeiten über das in Fig. 1 dargestellte Zerfallsschema von den ersten Arbeiten von O. v. BAAYER, O. HAHN und L. MEITNER 1910 bis 1958 zitiert.

<sup>5</sup> SERGEEV, A. G., E. M. KRISUIK, G. D. LATYSHEV, I. N. TROFIMOV u. A. S. REMENNI: J. Exp. Theoret. Phys., USSR, **33**, 1140 (1957). — Sov. Phys. JETP **6**, 878 (1958).

sich die einzelnen Linien in das Zerfallsschema der Fig. 1 nur bei solchen angeregten Zuständen, die sowohl direkt zum Grundzustand als auch in Kaskade zerfallen, durch energetische Kombination einordnen. Intensitätsarme und energiereiche Konversionslinien von direkten Zerfällen, bei denen auch die  $L$ -Konversion nicht meßbar ist, können nur willkürlich den einzelnen Isotopen der Zerfallsreihe zugeordnet werden. LATYSHEV u. Mitarb.<sup>5</sup> stellten für  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  ein Termschema auf und ordneten dem ersten angeregten Zustand von 727 keV aus dem  $K/L$ -Konversionsverhältnis den Spin  $2+$  zu.

Das totale  $\gamma$ -Spektrum von Thorium konnte bisher nicht mit der gleichen Genauigkeit wie das Konversionselektronen-Spektrum gemessen werden; außerdem ist eine Zuordnung der  $\gamma$ -Linien für die einzelnen Isotope der Zerfallsreihe ohne Zuhilfenahme anderer Meßmethoden nicht möglich. In einer kürzlich abgeschlossenen Dissertation von EMERY, Harvard-Universität<sup>6</sup>, wurde das totale  $\gamma$ -Spektrum mit Hilfe des äußeren Photoeffekts untersucht.

Ebenfalls in letzter Zeit wurden von BURDE und ROZNER<sup>7</sup> ( $\beta$ ,  $\alpha$ )-Koinzidenz-Messungen durchgeführt, die eine starke Besetzung der angeregten Zustände und damit ein intensives  $\gamma$ -Spektrum erwarten lassen. Aus diesen Messungen konstruierten BURDE und ROZNER<sup>7</sup> mit Hilfe von früheren Untersuchungen anderer Autoren über das totale  $\gamma$ -Spektrum ein Termschema mit Angabe von Spins und Paritäten, das sich mit dem Konversionselektronen-Spektrum von LATYSHEV<sup>5</sup> nicht vereinigen läßt.

( $\gamma$ ,  $\alpha$ )-Koinzidenzen wurden kürzlich von CHINAGLIA und DEMICHELIS<sup>8</sup> gemessen. Diese Autoren fanden unter anderem drei  $\gamma$ -Linien, die im totalen  $\gamma$ -Spektrum<sup>6</sup> und im Konversionselektronen-Spektrum<sup>5</sup> nicht gefunden wurden.

In der folgenden Arbeit wurde das  $\gamma$ -Spektrum von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  durch ( $\gamma$ ,  $\alpha$ )-Koinzidenzen gemessen. Dabei wurde besonderer Wert gelegt auf eine möglichst geringe Zufallskoinzidenzrate und die Ausschaltung fremder Koinzidenzen, wie sie durch die Zerfälle der anderen Isotope hervorgerufen werden können. Da im Konversionselektronen-Spektrum<sup>5</sup> fast alle Linien, die dem  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  zugeordnet werden, energiereich und intensitätsarm sind, so daß die  $L$ -Konversion nicht gefunden wurde, haben wir auch noch eine absolute Intensitätsbestimmung der  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ - $\gamma$ -Linien durchgeführt, damit zumindestens aus dem absoluten  $K$ -Konversionskoeffizienten auf die Multipolarität der  $\gamma$ -Übergänge geschlossen werden kann.

<sup>6</sup> EMERY, G. T.: Diss. Harvard Universität. AEC Report, AECU 4169, April 1959.

<sup>7</sup> BURDE, J., and B. ROZNER: Phys. Rev. **107**, 531 (1957).

<sup>8</sup> CHINAGLIA, B., u. F. DEMICHELIS: Nuovo Cim. **8**, 365 (1958).

In Abschnitt 2 werden die Meßanordnung und die Meßergebnisse beschrieben. In Abschnitt 3 werden die Meßergebnisse diskutiert, mit den neueren Arbeiten<sup>5-8</sup> verglichen und in ein Termschema eingeordnet.

## 2. Meßanordnung und Meßergebnisse

Zur Vermeidung von Radium-Verunreinigungen diente als Präparat das durch elektrostatische Abscheidung der Rückstoßkerne aus Thorium-Emanation gewonnene ThB mit einer Präparatstärke von  $\sim 1 \mu\text{C}$ . Das ThB war auf der polierten Stirnfläche eines Stahlstiftes, die sich direkt

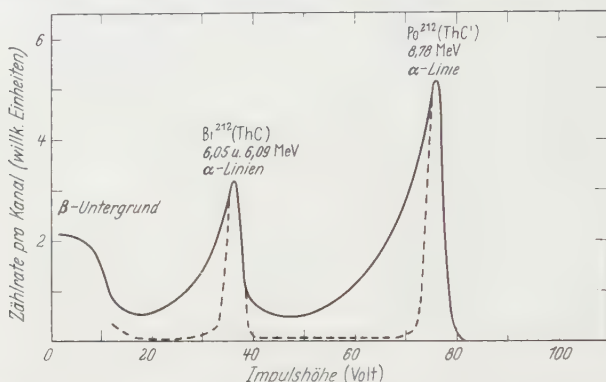


Fig. 2.  $\alpha$ -Spektrum des ThB-Präparates, aufgenommen mit CsJ(Tl)-Kristall. Die ausgezogene Kurve wurde unter den Bedingungen der Koinzidenzmessungen, die gestrichelte Kurve mit ausgeblendetem Präparat gemessen

vor dem  $\alpha$ -Detektor befand, abgestrichen. In Richtung zum  $\gamma$ -Detektor wurden die  $\beta$ -Teilchen des Präparates durch 1,5 mm Messing abgeschirmt.

Als  $\alpha$ -Detektor diente ein  $1\frac{1}{2}'' \times 0,05''$  CsJ(Tl)-Szintillationskristall, der zur Lichtreflexion mit einer  $10 \mu$  Al-Folie bedeckt war. Der  $\gamma$ -Detektor war ein  $1\frac{1}{2}'' \times 2''$  NaJ(Tl)-Szintillationskristall. Die Kristalle waren in direktem optischen Kontakt mit den RCA 6810 A Photomultipliern.

Die weitere elektronische Anordnung bestand aus einer Bell-, „Fast-Slow“-Koinzidenzapparatur. Das Ausgangssignal der Tripel-Koinzidenz öffnete im  $\gamma$ -Kanal ein lineares „Gate“, so daß das koinzidierende  $\gamma$ -Spektrum auf einem 100 Kanal-Impulshöhen-Analysator registriert werden konnte.

Fig. 2 zeigt das gemessene  $\alpha$ -Spektrum des ThB-Präparates, die ausgezogene Kurve entspricht der Geometrie der Meßanordnung; bei dem großen Raumwinkel von etwa 30% lief ein großer Teil der  $\alpha$ -Teilchen schräg durch die Aluminium-Folie, so daß sich der Linienschwerpunkt wegen des Energieverlustes nach kleinen Energien verschob. Bei sehr niedrigen Energien trat der  $\beta$ -Untergrund auf. Durch eine integrale



Diskrimination von 60 V im  $\alpha$ -Kanal ließ sich bei den Koinzidenzmessungen die 8,78 MeV- $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ -Linie gut von den  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC})$ - $\alpha$ -Linien und dem  $\beta$ -Untergrund trennen. Die gestrichelte Kurve wurde zur Kontrolle der Linienlage mit ausgeblendetem Präparat aufgenommen.

In den Fig. 3a und Fig. 4a ist das in der Geometrie der Meßanordnung gemessene totale  $\gamma$ -Spektrum des ThB-Präparates aufgetragen.

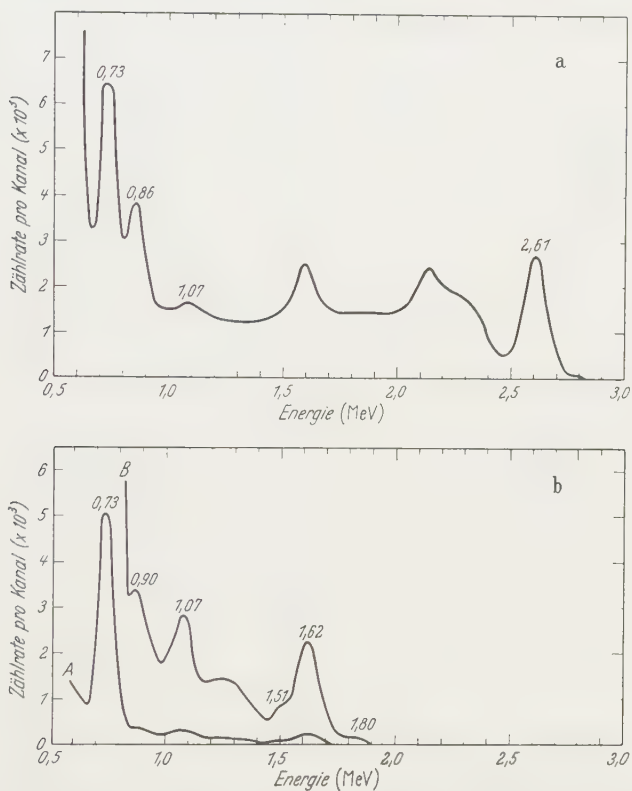


Fig. 3 a u. b. a  $\gamma$ -Spektrum des ThB-Präparates, aufgenommen mit NaJ(Tl)-Kristall bei einer Kanalbreite von 30 keV pro Kanal für Energien oberhalb 0,6 MeV. b  $\gamma$ -Spektrum im Energiebereich oberhalb 0,6 MeV, aufgenommen in Koinzidenz mit den 8,78 MeV  $\alpha$ -Teilchen von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ . Kurve B ist die achtfache Vergrößerung von Kurve A

Die gut bekannten  $\gamma$ -Linien des  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  gestatteten eine genaue Energie-Eichung bis 2,6 MeV.

Zur Intensitätsbestimmung im Koinzidenzspektrum war die Kenntnis der Photopeak-Ansprechwahrscheinlichkeit des  $\gamma$ -Detektors als Funktion der Energie notwendig. Diese ließ sich leicht gewinnen aus den durch Extrapolation vom Untergrund getrennten  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$ -Linien, deren

Intensitäten von LATYSHEV et al.<sup>9</sup> genau bestimmt wurden. Fig. 5 gibt die erhaltene relative Photopeak-Ansprechwahrscheinlichkeit wieder; sie ist in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden<sup>10</sup> Verlauf. Unterhalb 500 keV  $\gamma$ -Energie muß die Absorption durch die  $\beta$ -Abschirmung von 1,5 mm Messing berücksichtigt werden. Diese Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit hat einerseits den Vorteil, daß sie bei jeder Meßserie durch Aufnahme des totalen Spektrums unabhängig von der Geometrie der Meßanordnung durchgeführt werden konnte, und erlaubte andererseits einen genauen Anschluß der Intensitätsangaben für das  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ -Koinzidenzspektrum an das  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$ -Spektrum. Die 727 keV- $\gamma$ -Linie des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  ist die einzige  $\gamma$ -Linie dieses Isotopes, die im totalen Spektrum gut meßbar erscheint. Ihre Intensität ergibt sich aus dem totalen Spektrum zu  $(10,0 \pm 0,7)\%$  pro Zerfall  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ ; dabei mußte die bekannte Intensität<sup>9</sup> der 763 keV-Linie des  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  mit 2% pro Zerfall  $\text{Th}^{208}(\text{ThC}'')$  abgezogen werden.

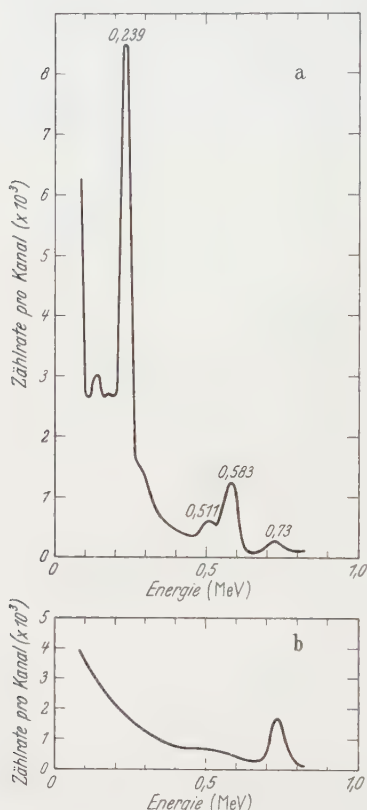


Fig. 4 a u. b. a  $\gamma$ -Spektrum des ThB-Präparates, aufgenommen mit NaJ(Tl)-Kristall bei einer Kanalbreite von 8 keV pro Kanal für Energien zwischen 0,1 MeV und 0,8 MeV. b  $\gamma$ -Spektrum im Energiebereich 0,1 bis 0,8 MeV aufgenommen in Koinzidenz mit den 8,78 MeV  $\alpha$ -Teilchen von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$

Bei den „Fast-Slow“-Koinzidenzmessungen wurde ein zeitliches Koinzidenzauflösevermögen von  $\sim 0,2 \mu\text{sec}$  benutzt; dieses ist nicht ganz gleich der Halbwertszeit des Grundzustandes von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  und damit nahezu gleich dem optimalen Auflösevermögen. Fig. 3b zeigt ein typisches Meßergebnis für das koinzidierende  $\gamma$ -Spektrum des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  im Energiebereich oberhalb 0,6 MeV, Fig. 4b das entsprechende im Energiebereich 0,1 bis 0,8 MeV; die Zufallskoinzidenzen sind hierbei abgezogen worden und waren von der Größenordnung 1%.

<sup>9</sup> KRISUIK, E.M., A.G. SERGEEV, G.D. LATYSHEV, K.I. IL'IN u. V.I. FADEEV: J. Exp. Theoret. Phys., USSR, **33**, 1144 (1957). — Sov. Phys. JETP **6**, 880 (1958).

<sup>10</sup> MOTT, W.E., u. R.B. SUTTON: Handbuch der Physik, Bd. XLV. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.

Eine genaue Bestimmung der Zufallskoinzidenzen ist wegen des relativ großen zeitlichen Koinzidenzauflösevermögens und der herrschenden Unstimmigkeiten über das  $\gamma$ -Spektrum des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ <sup>5-8</sup> besonders wichtig. Das Verfahren soll deshalb ausführlich beschrieben werden: Die Methode der Bestimmung der Zufallskoinzidenzen durch Verzögerung des koinzidierenden Signales ist wegen der erforderlichen großen Verzögerungszeiten im Falle von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ , und wegen der Bestimmung der Präparatstärke bei der kurzen Halbwertszeit des Präparates nicht gut geeignet. Dasselbe gilt für die Bestimmung durch zwei unabhängige Präparate wegen der bedingten Änderung der Geometrie und der Bestimmung der Präparatstärke. Eine genaue und sichere Bestimmung der Zufallskoinzidenzen ergab sich nun dadurch, daß bei den  $(\gamma, \alpha)$ -Koinzidenzmessungen der  $\gamma$ -Energiebereich bis 3 MeV reichte und damit die dort als Zufallskoinzidenz auftretende 2,6 MeV-Linie von  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  mitgemessen wurde. Im Bereich unterhalb 800 keV war der Beitrag der 239 keV-Linie von  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC})$  ein gutes Maß für den Beitrag der Zufallskoinzidenzen.

In Tabelle 1 sind die Energien und absoluten Intensitäten der gefundenen  $\gamma$ -Linien des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  aufgeführt. Die Intensitätsangaben wurden mit Hilfe der gemessenen Ansprechwahrscheinlichkeitskurve (Fig. 5) relativ zu der vorher bestimmten Intensität der 727 keV-Linie gewonnen. Die Energien sind hierbei auf  $\pm 20$  keV angegeben. Die Genauigkeit der Intensitäten beträgt  $\pm 7\%$  bei der 727 keV-Linie und  $\pm 16\%$  bei den übrigen. Es wurde ebenso wie bei LATYSHEV<sup>5</sup> und EMERY<sup>6</sup> das  $\beta$ : $\alpha$ -Zerfallsverhältnis des  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC})$  von 64,6:35,4 benutzt.

Tabelle 2 gibt die oberen Grenzen für die in den verschiedenen Energiebereichen noch möglichen  $\gamma$ -Übergänge an.

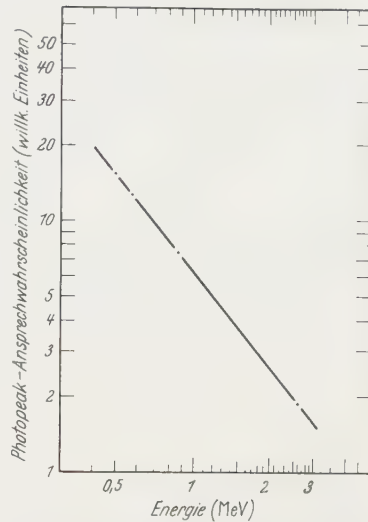


Fig. 5. Gemessene relative Photopeak-Ansprechwahrscheinlichkeit bei der Geometrie der Koinzidenzmessungen aus dem gesamten  $\gamma$ -Spektrum

Tabelle 1. *Energien und Intensitäten der  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ - $\gamma$ -Linien*

Gemessene Energie in MeV	Gemessene $\gamma$ -Intensität in % pro $\text{Po}^{212}$ -Zerfall	Energie nach LATYSHEV <sup>5</sup> in keV
0,73	$10,0 \pm 0,7$	$\left\{ \begin{array}{l} 727,2 \\ 785,4 \end{array} \right.$
0,90	$0,25 \pm 0,04$	$\left\{ \begin{array}{l} 893,4 \\ 952,7 \end{array} \right.$
1,07	$0,60 \pm 0,10$	$\left\{ \begin{array}{l} 1073,7 \\ (1078,5?) \end{array} \right.$
1,51	$0,13 \pm 0,02$	1512,6
1,62	$2,2 \pm 0,35$	1620,4
1,80	$0,11 \pm 0,02$	1800,2

Eine ausführliche Diskussion der Meßergebnisse soll in Abschnitt 3 erfolgen. Es soll hier nur noch auf folgendes hingewiesen werden: Die 1,6 MeV-Linie kann bei 1,1 MeV einen „Paarpeak“ erzeugen, wobei ein Vernichtungsquant aus dem Kristall entweicht. Dieser Beitrag ist klein, läßt sich abschätzen aus dem gemessenen Verhältnis des 2,6 MeV-Photopeak zum 2,1 MeV-Paarpeak und dem bekannten Wirkungsquerschnitt für Paarerzeugung, und liegt innerhalb der Fehlergrenzen für die Intensitätsangabe der 1,1 MeV-Po<sup>212</sup>(ThC')-Linie. Der Beitrag von Summationslinien aus der 727 keV-Linie und den Übergängen zum

Tabelle 2. Obere Grenze der Intensitäten für weitere Linien

Energiebereich in MeV	Intensitäten kleiner als % pro Po <sup>212</sup> -Zerfall
größer 1,8	0,1
1,5—1,1	0,2
0,6—0,3	0,5
0,3—0,1	1

ersten angeregten Zustand zu der Intensität der direkten Übergänge zum Grundzustand blieb infolge der gewählten Geometrie des  $\gamma$ -Detektors ebenfalls klein und liegt innerhalb der Fehlergrenzen für die Intensitätsangaben dieser Linien; der relativ größte Beitrag, der bei der 1,80 MeV-Linie auftritt, ist kleiner als  $1/10$  der Intensität der 1,80 MeV-Linie. Bei  $\sim 1,3$  MeV  $\gamma$ -Energie erscheint der Compton-Beitrag der 1,6 MeV-Linie. Die 1,1 MeV-Linie erscheint im totalen Spektrum mit einer Intensität von 1,4% pro Zerfall Po<sup>212</sup>(ThC'); im Koinzidenzspektrum jedoch ergibt sich eine Intensität von nur 0,60%.

### 3. Diskussion

Die Energien und Intensitäten der sechs gefundenen  $\gamma$ -Linien von Po<sup>212</sup>(ThC') sind in Spalte 1 und Spalte 2 von Tabelle 1 angegeben. Es zeigt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von LATYSHEV u. Mitarb.<sup>5</sup> aus dem totalen Konversionsspektrum von Thorium dem Po<sup>212</sup>(ThC') zugeordneten Konversionslinien. Bis 0,9 MeV ist die Zuordnung von LATYSHEV eindeutig, da K- und L-Konversionslinien gefunden wurden, oberhalb von 0,9 MeV geschieht die Einordnung der K-Konversionslinien durch energetische Kombination mit anderen Linien. Zur Intensität des Photopeaks der 727,2 keV  $\gamma$ -Linie des ersten angeregten Zustandes trägt ein schwacher Übergang von 785,4 keV bei (s. Spalte 3, Tabelle 1); aus den Kristallspektrometer-Untersuchungen von DuMOND u. Mitarb.<sup>11</sup> läßt sich abschätzen, daß der Beitrag dieser Linie  $\lesssim 1/10$  der Intensität der starken 727,2 keV Linie ist\*. Die  $\gamma$ -Linien von 893,4 und 952,7 keV konnten wir ebenfalls nicht aufspalten,

\* Wir danken Herrn Professor BOEHM, California Institute of Technology, Pasadena, für die Mitteilung des Auflösungsvermögens und der Intensitätsgenauigkeit dieser Messungen.

<sup>11</sup> MUELLER, D.E., H.C. HOYT and J.W.M. DuMOND: Phys. Rev. **88**, 775 (1952).

jedoch lassen sich hier aus dem vorhandenen experimentellen Material keine eindeutigen Abschätzungen für das Intensitätsverhältnis machen.

Bei unseren Messungen tritt die 1,07 MeV- $\gamma$ -Linie im Koinzidenzspektrum mit 0,60%, im totalen Spektrum jedoch mit 1,4% pro Zerfall  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  auf. Aus den bisherigen Experimenten erscheint es als möglich, daß die Erhöhung der Intensität im totalen Spektrum auf die von ELLIOT et al.<sup>12</sup> gefundene  $\gamma$ -Linie von 1,094 MeV, die im Zerfallsschema von  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  als ein Übergang vom 3,708 MeV-5—-Niveau zum 2,614 MeV-3—-Niveau erscheint, zurückzuführen ist.

Während sich die Linie von 1073,7 keV in das weiter unten angegebene Termschema von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  eindeutig als ein Kaskadenzerfall des  $\alpha$ -emittierenden 1,800 MeV-Zustandes zum ersten angeregten Zustand einordnen läßt, ist die Zuordnung der 1078,5 keV Konversionslinie zum  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  willkürlich. LATYSHEV ordnet diese Konversionslinie deshalb auch nicht einem bekannten Niveau zu. Wir möchten darauf hinweisen, daß diese Konversionslinie auch als ein Übergang von 1073,4 keV im  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  von einem Niveau von 3,686 MeV auf das 2,614 MeV-3—-Niveau eingeordnet werden könnte, womit gleichzeitig die 211 keV-Linie, die in das  $\text{Pb}^{208}(\text{ThD})$ -Spektrum bisher nur unsicher eingeordnet wurde, als ein Zerfall von diesem 3,686 MeV-Niveau zum 3,475 MeV-4—-Niveau erklärt werden kann.

Eine Messung des totalen  $\gamma$ -Spektrums mit Hilfe des äußeren Photoeffektes wurde kürzlich in der Dissertation von EMERY<sup>6</sup> mitgeteilt. Die dort gefundenen  $\gamma$ -Linien werden mit Hilfe des totalen Konversionspektrums<sup>5</sup> den einzelnen Elementen der Thorium-Zerfallsreihe zugeordnet. Die von EMERY geforderten  $\gamma$ -Übergänge des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  sind in guter Übereinstimmung mit unseren ( $\gamma$ ,  $\alpha$ )-Koinzidenzmessungen, insbesondere stimmen die absoluten Intensitätsangaben für die starken  $\gamma$ -Linien von 0,727 und 1,620 MeV innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren Ergebnissen gut überein. EMERY konnte wegen des starken Untergrundes die schwachen  $\gamma$ -Übergänge von 1,513 und 1,800 MeV nicht finden; die von EMERY angegebenen oberen Grenzen sind etwa viermal höher als die von uns gemessenen Intensitäten.

BURDE und ROZNER<sup>7</sup> finden aus ( $\beta$ ,  $\alpha$ )-Koinzidenzmessungen, daß 37% der  $\beta$ -Zerfälle des  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC})$  zu angeregten Zuständen des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  führen. Aus unseren Intensitätsangaben ergibt sich dagegen mit Hilfe des noch genauer zu diskutierenden Termschemas (Fig. 6) ein Wert von  $(12,5 \pm 1,5\%)$ , in guter Übereinstimmung mit 14% von EMERY<sup>6</sup>.

<sup>12</sup> ELLIOT, L. G., R. L. GRAHAM, J. WALKER u. J. L. WOLFSON: November 1957, zit. bei STROMINGER et al.<sup>3</sup>.



Aus unseren Intensitätsangaben berechnen wir eine mittlere  $\gamma$ -Energie pro Zerfall  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  von  $0,12 \pm 0,02$  MeV in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von  $0,14 \pm 0,014$  MeV von FULTZ und HARDING<sup>13</sup>; EMERY<sup>6</sup> gibt einen Wert von  $0,155 \pm 0,024$  MeV an.

Die von CHINAGLIA und DEMICHELIS<sup>8</sup> bei  $(\gamma, \alpha)$ -Koinzidenzmessungen gemessenen  $\gamma$ -Linien von 1,34 und 2,2 MeV, deren Intensitäten vergleichbar sind mit denen der 1,1 MeV bzw. der 1,6 MeV  $\gamma$ -Linie, lassen sich

durch unsere Messungen nicht bestätigen. Tabelle 2 gibt obere Grenzen für  $\gamma$ -Linien in diesen Energiebereichen. Ebenso ist eine von CHINAGLIA und DEMICHELIS<sup>8</sup> angegebene  $\gamma$ -Linie von 0,2 MeV mit unseren Messungen nicht verträglich.

In Fig. 6 ist das resultierende Termschema angegeben. Dieses ist energetisch mit dem bereits von LATYSHEV<sup>5</sup> aufgestellten Termschema identisch. Aus dem  $K/L$ -Konversionsverhältnis des 727 keV-Zerfalles schließen LATYSHEV et al.<sup>5</sup> auf einen  $E2$ -Übergang und ordnen damit dem ersten angeregten Zustand den Spin  $2+$  zu. Diese Zuordnung wird eindeutig mit Hilfe des absoluten  $K$ -Konversionskoeffizienten, den wir zu  $\alpha_K = 0,0106$  bestimmen und mit den theoretischen Werten von

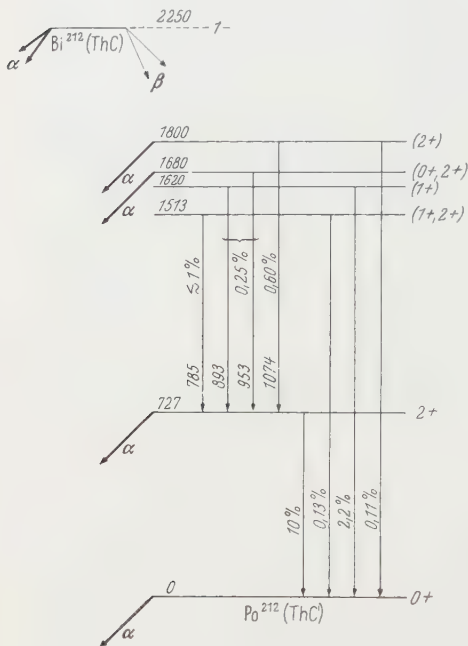


Fig. 6. Resultierendes Termschema von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ . Die Energien sind in keV angegeben

SLIV und BAND bzw. von ROSE vergleichen; dabei ist ein Fehler von etwa 10% infolge der Vernachlässigung der Intensität der 785 keV-Linie unerheblich. EMERY<sup>6</sup> kommt bei abgetrennter 785 keV-Linie zum gleichen Ergebnis.

Eine widerspruchsfreie Spinnzuordnung für die weiteren angeregten Zustände des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ , wie es zum Teil aus den  $f/t$ -Werten,  $\alpha$ -Zerfallsdaten, Niveaulbensdauern und Konversionsverhältnissen beim  $\text{Po}^{214}(\text{RaC}')$  möglich ist, erscheint uns zur Zeit noch verfrüht, insbesondere weil die Intensitäten der schwachen Konversionslinien noch zu ungenau bekannt sind. Obwohl LATYSHEV et al.<sup>5</sup> noch bei den 785 keV- und 893 keV-Linien die  $L$ -Konversion finden, schließen sie wegen der

<sup>13</sup> FULTZ, S.C., and G.N. HARDING: Canad. J. Res. A **26**, 313 (1948).

großen Ungenauigkeit in der Intensitätsbestimmung dieser sehr schwach konvertierten Übergänge nicht aus dem  $K/L$ -Verhältnis auf die Multi-polarität dieser Übergänge.

Als ein Beispiel der noch herrschenden Unsicherheit des Schließens aus den absoluten Konversionsverhältnissen möge der Zerfall des nicht- $\alpha$ -emittierenden Niveaus von 1620 keV dienen: Der direkte  $\gamma$ -Zerfall zum Grundzustand erscheint im  $(\gamma, \alpha)$ -Koinzidenzspektrum als zweitstärkste Linie. Für den  $K$ -Konversionskoeffizienten erhalten wir 0,0059, der mit dem nahezu zusammenfallenden Wert<sup>14</sup> für  $M1$ - und  $E3$ -Konversion übereinstimmt.  $E3$  muß ausgeschlossen werden, da für einen zweifach verbotenen  $\beta$ -Übergang vom 1--Grundzustand des  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC})$  der  $ft$ -Wert zu klein ist, und weiterhin kein  $\alpha$ -Zerfall beobachtet worden ist. Deshalb könnte man für das 1620 keV-Niveau auf den Spin  $1+$  schließen. Für den 893 keV-Kaskadenzerfall hingegen ergibt sich folgendes: Das Intensitätsverhältnis 1620 keV:893 keV mit  $\sim 9:1$  ist mit einer  $M1$ -Zuordnung für die 893 keV-Linie verträglich; das  $K/L$ -Verhältnis weicht hiervon jedoch etwa um einen Faktor 2 ab und wäre nur durch eine starke  $E2$ -Beimischung zu erklären; der  $K$ -Konversionskoeffizient wiederum wäre mindestens dreifach zu groß für  $M1$ -Konversion und läge im Bereich für  $M2$ - oder  $E5$ -Konversion.

EMERY<sup>6</sup> ordnet auch den anderen angeregten Zuständen des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  Spins und Paritäten zu. Hierzu ist zu bemerken: Dem 1513 keV-Niveau wird der Spin  $3+$  zugeordnet, es muß durch  $M3$ -Strahlung zum Grundzustand und durch  $M1$ -Strahlung zum ersten angeregten Zustand zerfallen, wie aus dem Konversionskoeffizienten geschlossen wird. Hierbei wird übersehen, daß die absolute Übergangswahrscheinlichkeit ein Intensitätsverhältnis für  $M3:M1$ -Zerfall von  $1:10^7$  erfordert, und dann weder Konversion noch  $\gamma$ -Zerfall von 1513 keV gefunden werden darf. Das tatsächliche Intensitätsverhältnis jedoch ist für Konversion wie für  $\gamma$ -Zerfall von der Größenordnung  $1:10$ .

Aus der Tatsache, daß die Intensität für einen direkten  $\gamma$ -Zerfall zum Grundzustand des  $\alpha$ -emittierenden Niveaus von 1800 keV kleiner als 0,4% ist, schließt EMERY<sup>6</sup> auf einen  $0+$ -Zustand. Wir finden jedoch eine 1800 keV-Linie mit einer Intensität von 0,11%, was eine  $0+$ -Zuordnung ausschließt.

Ein direkter  $\gamma$ -Zerfall des  $\alpha$ -emittierenden Niveaus von 1680 keV läßt sich bei unseren Messungen infolge der relativ starken Intensität der Nachbarlinie von 1620 keV nicht ausschließen, allerdings wurde von diesem Niveau auch kein direkter Zerfall durch Konversion gefunden<sup>5</sup>.

<sup>14</sup> ROSE, M. E.: Internal Conversion Coefficients. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1958. — SLIV, L. A., and I. M. BAND: AEC Report, AEC-tr-2888.

Quantitative Schlüsse für die  $\gamma$ -Zerfälle mit Hilfe der  $\alpha$ -Zerfallstheorie, wie es zum Teil beim  $\text{Po}^{214}(\text{RaC}')$  möglich ist<sup>15</sup>, lassen sich im Fall von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  nicht einwandfrei durchführen, weil die Zahl der langreichweitigen  $\alpha$ -Gruppen (und damit die Zahl der untereinander vergleichbaren  $\gamma$ -Übergänge) wesentlich geringer ist als beim  $\text{Po}^{214}(\text{RaC}')$ ; weil keine Niveaulbensdauer gemessen ist, an der die Rechnung bestätigt werden kann (im Gegensatz zum 1416 keV-0+-Zustand des  $\text{Po}^{214}(\text{RaC}')$ ); und weil sich Widersprüche mit den Konversionsdaten der schwächeren Linien ergeben (versuchsweise bestimmte absolute Konversionskoeffizienten erweisen sich für die schwachen Übergänge als zu groß; am stärksten macht sich dies bei der 1,51 MeV- und der 1,80 MeV-Linie bemerkbar, wo die Abweichung ungefähr eine Größenordnung ausmacht).

Mit  $R_{\text{Endkern}} = 9,0 \times 10^{-13}$  cm und  $Z_{\text{Endkern}} = 82$  läßt sich aus dem  $\alpha$ -Zerfall abschätzen, daß gegenüber der Einteilchen-Übergangswahrscheinlichkeit der  $E2$ -Zerfall des ersten angeregten Niveaus von 727 keV um etwa eine Größenordnung beschleunigt ist, während die etwas langsameren Übergänge von 953 keV des 1680 keV Niveaus und 1074 keV des 1800 keV Niveaus im Bereich der  $E2$ -Einteilchenübergänge liegen und als reine  $M1$ -Übergänge um den Faktor  $\sim 1000$  verlangsamt wären. Die starke Verzögerung des 1800 keV-Überganges um den Faktor  $\sim 100$  gegenüber dem  $E2$ -Einteilchenwert kann nur mit speziellen Kernmodellen erklärt werden, z.B. als kollektive Quadrupolvibrationen<sup>16</sup>  $2+ \rightarrow 2+ \rightarrow 0+$ , bei denen der  $2+ \rightarrow 0+$ -Übergang als Zwei-Phononen-Übergang retardiert ist. Beim 1680 keV-Niveau hingegen muß neben  $2+$  auch noch der Spin  $0+$  in Betracht gezogen werden. Die aus den  $\gamma$ -Intensitäten abgeschätzten  $ft$ -Werte für die  $\beta$ -Übergänge des  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC})$  schließen für die angeregten Zustände des  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$  erlaubte  $\beta$ -Übergänge aus, d.h. für die  $\alpha$ -emittierenden Niveaus kommt der Spin  $1-$  nicht in Frage.

Wir danken Herrn Professor Dr. O. HAXEL für sein förderndes Interesse. Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und dem Badisch-Württembergischen Wirtschaftsministerium danken wir für apparative Hilfsmittel.

*Zusatz nach Abschluß der Arbeit:* Eine weitere Untersuchung über die angeregten Zustände von  $\text{Po}^{212}(\text{ThC}')$ , deren experimentellen Ergebnisse und die daraus folgende Analyse des Termschemas in sehr guter Übereinstimmung mit unseren Resultaten sind, wurde inzwischen von G. SCHUPP, H. DANIEL, G. EAKINS und E. N. JENSEN, Physics Department, Iowa State University, Ames, Iowa, USA. durchgeführt. Wir danken den Autoren für die uns gebotene Gelegenheit, in das Manuskript einzusehen.

<sup>15</sup> HAUSER, U.: Z. Physik **150**, 599 (1958).

<sup>16</sup> SCHARFF-GOLDHABER, G., and J. WENESER: Phys. Rev. **98**, 212 (1955). — WILETS, L., and M. JEAN: Phys. Rev. **102**, 788 (1956).

Aus dem Kristallographischen Institut der Universität Marburg/Lahn

## Messungen ohne Störung des Meßobjekts\*

Von

M. RENNINGER

(Eingegangen am 25. Februar 1959)

Es wird mit Hilfe von Gedankenexperimenten gezeigt, daß es entgegen verbreiteter Auffassung sehr wohl Meßvorgänge gibt, die keinerlei Rückwirkung auf das Meßobjekt ausüben. Diese „negativen“ Messungen bestehen in experimenteller Feststellung des Ausbleibens von mit bestimmter Wahrscheinlichkeit zu erwartenden Ereignissen, Feststellungen, die — Kennzeichen „echter“ Messungen — neue Prognosen über das Meßobjekt vermitteln, somit „Reduktion der Wellenfunktion“ ganz ebenso verursachen wie die normalen, „positiven“, das Meßobjekt störenden Beobachtungen. Daraus folgt zwingend, daß die vielfach übliche anschauliche Begründung der Unbestimmtheits-Relation mit angeblich prinzipiell unvermeidlicher Rückwirkung jedes Meßvorgangs auf das Meßobjekt unzulässig ist, daß sie vielmehr ihre wirklich tragende Begründung in der Einwirkung hat, die alle Materie der näheren und fernerer Umgebung eines Teilchens ununterbrochen auf dieses ausübt, unabhängig davon, ob sie einer Meßapparatur angehört oder nicht.

Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation gilt allgemein als Ausdruck für den Umstand — oder mindestens als mit diesem Umstand in Beziehung stehend —, daß die Rückwirkung von Meßvorgängen auf die Meßobjekte prinzipiell nicht beliebig klein gemacht werden könne\*\*. Nachdem diese Begründung neuerdings wieder mehrfach wiederholt worden ist, z.B. durch HEISENBERG<sup>1</sup> (1958)\*\*\*, BRILLOUIN<sup>2</sup> (1959), scheint es dem Verfasser sinnvoll, auf eine Kategorie von Meßvorgängen hinzuweisen, bei denen keinerlei Beeinflussung ihres Objekts, oder, um die von HEISENBERG gebrauchte Formulierung zu übernehmen, keinerlei „Eingreifen in das Geschehen erfolgt, die sich also vom Geschehen vollständig trennen lassen“. Sie bestehen in der experimentellen Feststellung des Ausbleibens möglicher Ereignisse und mögen im folgenden

---

\* Das Manuskript lag bereits im Februar 1959 der Schriftleitung vor und erfuhr lediglich auf Grund von zwischenzeitlichen Diskussionen unwesentliche Formulierungs-Änderungen (d. Redaktion).

\*\* siehe z.B. BOHR<sup>3</sup> (1931), S. 35, oder JORDAN<sup>4</sup> (1936) S. 307: „Es ergibt sich unausweichlich, daß jede messende Beobachtung mit einem nicht zu vernachlässigenden *Eingriff* in das Objekt *naturgesetzlich verbunden* ist.“

\*\*\* Die Auffassung HEISENBERGS betreffend siehe jedoch das Nachwort zur vorliegenden Arbeit.

<sup>1</sup> HEISENBERG, W.: Naturwiss. **45**, 227 (1958).

<sup>2</sup> BRILLOUIN, L.: Nature, Lond. **183**, 501 (1959).

<sup>3</sup> BOHR, N.: Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin 1931.

<sup>4</sup> JORDAN, P.: Anschauliche Quantentheorie. Berlin 1936.

als „negative“ Beobachtungen bezeichnet werden. Was damit gemeint ist, möge das folgende Gedankenexperiment erläutern:

Von einem Punkt  $P$  aus soll zu einem innerhalb enger Grenzen bekannten Zeitpunkt  $t=0$  ein Photon emittiert werden<sup>\*</sup>. Punkt  $P$  ist von einem teil-kugelförmigen Schirm  $S_1$  vom Radius  $R_1$  umgeben, der einen Raumwinkel  $\Omega$  von  $P$  aus freiläßt, d. h. sich über einen Raumwinkel  $4\pi - \Omega$  erstreckt. In größerer Entfernung  $R_2$  befindet sich ein weiterer Schirm,  $S_2$ , über den gesamten Raumwinkel  $4\pi$ , d. h. eine Vollkugel.

Die Wellenfunktion des Photons hat nun unter so definierten Anfangs- und Randbedingungen ihre genau angebbare Form. Für den Raum innerhalb  $S_1$  ist sie eine Kugelwelle, außerhalb ist sie komplizierter, sie wird unter anderem die von der Berandung von  $S_1$  herrührenden Beugungserscheinungen mit enthalten müssen. Jedoch auch ohne Kenntnis ihrer genaueren Form ist die von ihr gegebene Prognose über die Auftreff-Wahrscheinlichkeiten  $W_1$  und  $W_2$  des Photons auf  $S_1$  und  $S_2$  unmittelbar einsichtig, nämlich:

$$W_1 = \frac{4\pi - \Omega}{4\pi}, \quad W_2 = \frac{\Omega}{4\pi}.$$

Die Prognose läßt sich natürlich nachprüfen, indem man sich die Schirme  $S_1$  und  $S_2$  etwa als quantitativ arbeitende Scintillationsschirme ausgebildet denkt und den Versuch mit einer größeren Anzahl von Photonen ausführt. Dann verhalten sich die in  $S_1$  zu den in  $S_2$  registrierten Szintillationen wie  $W_1$  zu  $W_2$ . Dies alles ist trivial.

Nun geht ja aber der Zeitpunkt der möglichen Registrierung eines einzelnen Photons in  $S_1$  demjenigen für  $S_2$  zeitlich voraus. Wird in  $S_1$  (zur Zeit  $t_1 = R_1/c$ ) ein Aufblitzen beobachtet, so findet damit das statt, was die Wellenmechanik als „Reduktion der Wellenfunktion“ bezeichnet: Die Wahrscheinlichkeit der Ankunft des Photons zur späteren Zeit  $R_2/c$  — bis zur Beobachtung des Aufblitzens in  $S_1$  noch  $\Omega/4\pi$  — wird schlagartig zu null, zusammen mit der Wellenfunktion im gesamten Raum zwischen  $S_1$  und  $S_2$ . Dies ist der gewöhnlich diskutierte Fall, bei dem mit Recht von einem Eingriff ins Geschehen gesprochen wird: Das Photon ist vom Schirm  $S_1$  absorbiert oder mindestens unelastisch gestreut worden, ist also keinesfalls mehr im selben Zustand wie vor der Beobachtung.

Aber — und dies ist der wesentliche Punkt, auf den ich hinweisen möchte — „Reduktion der Wellenfunktion“ findet nicht nur statt, wenn das Photon in  $S_1$  *beobachtet* wird, sondern auch, wenn es *nicht* beobachtet wird. Oder besser, positiv ausgedrückt, wenn beobachtet wird, daß es zu der kritischen Zeit  $t = R_1/c$  *nicht* auf  $S_1$  aufgetroffen ist.

<sup>\*</sup> Eine prinzipielle Möglichkeit, dies zu realisieren, wurde vom Verfasser bereits früher angegeben (RENNINGER<sup>5</sup> 1953).

<sup>5</sup> RENNINGER, M.: Z. Physik **136**, 251 (1953).



Auch dann nämlich ändert sich sprunghaft die Wahrscheinlichkeit für das spätere Auftreffen auf  $S_2$ , in diesem Fall aber auf den Wert 1 statt auf null! Eben da das Photon sich in  $S_1$  nicht gezeigt hat, wird es *mit Sicherheit* nach  $S_2$  gelangen. Hier handelt es sich um eine neue Prognose über das Objekt auf Grund einer *Beobachtung, die nicht ins Geschehen eingegriffen hat*, einer „negativen“ Beobachtung\*.

Wenn es aber solche störungsfreien Beobachtungen gibt, so ist damit erwiesen, daß die behauptete „naturgesetzliche Notwendigkeit“ des Eingriffs jeder Messung in das Objekt nicht besteht, und daß somit ihre Heranziehung für eine tiefere Begründung oder auch nur Veranschaulichung der Unbestimmtheitsrelation nicht zulässig ist. Diese folgt vielmehr unmittelbar aus dem Formalismus der Quantentheorie und gilt in gleicher Weise für Messungen, die nicht ins Geschehen eingreifen wie für solche, die es tun\*\*. Sie wird gerade auch in unserem Beispiel unmittelbar deutlich, wenn wir es so spezialisieren, daß  $\Omega$  sehr klein, d. h. daß  $S_1$  zu einer Vollkugel mit kleiner Lochblende wird: Für ein durch diese Öffnung hindurchtretendes Photon kommt die Tatsache seines Hindurchtritts einer transversalen Ortsmessung gleich, was eine entsprechend große, durch die Unbestimmtheitsrelation regulierte Unsicherheit über den transversalen Impuls, d. h. die Fortbewegungsrichtung hinter der Blende zur Folge hat, eine Unsicherheit, die sich in einer um so ausgedehnteren Wahrscheinlichkeitsverteilung (Beugungsfigur) für die Auftreffstelle auf  $S_2$  äußert, je kleiner das Loch in  $S_1$ . Also auch die etwaige „negative“ Beobachtung in  $S_1$ , daß nämlich zur Zeit  $R_1/c$  ein Photon durch dieses Loch geschlüpft sein muß, erlaubt uns keine die Grenzen der Unbestimmtheitsrelation unterschreitende Prognose über seine Auftreffstelle in  $S_2$ .

\* Selbstverständlich stellt das diskutierte Beispiel nur *eine* von zahlreichen verschiedenartigen Möglichkeiten der Aufteilung irgendeines Strahlbündels in kohärente Teilbündel dar. Bei Trennung etwa durch partielle Reflexion, durch Doppelbrechung oder sonstwie sind die prinzipiellen Verhältnisse genau dieselben wie hier bei transversaler Ausblendung. Das wesentliche Merkmal des hier diskutierten Versuchs und der an ihn angeschlossenen Argumentation ist aber nicht in erster Linie die Schaffung getrennter Teilbündel (bereits vielfach diskutiert), sondern die Tatsache, daß der Weg des einen Teilbündels *abgesperrt* ist, durch ein Hindernis, das zugleich als Beobachtungsinstrument dienen kann. Daß dieses Hindernis bei unserem Beispiel mit der Auftrennung zusammenfällt (das eine der Teilbündel ist das durch  $S_1$  abgefangene) ist ganz unwesentlich.

\*\* Sehr versteckt und nicht leicht zugänglich ist dieselbe Aussage in der fundamentalen Abhandlung „Über den Meßvorgang“ von G. SÜSSMANN<sup>6</sup> (1958, S. 30) zu finden, wie Herr SÜSSMANN so freundlich war, mir persönlich mitzuteilen.

Inwieweit mit Formulierungen W. FINKELNBURGS<sup>7</sup> (1956, S. 176/77) dasselbe gemeint ist, ließ sich in brieflicher Diskussion nicht eindeutig klären.

<sup>6</sup> SÜSSMANN, G.: Über den Meßvorgang. Bayer. Akad. Ber., München H. 88, 1958.

<sup>7</sup> FINKELNBURG, W.: Einführung in die Atomphysik. Berlin 1956.

In brieflichen Diskussionen wurde dem Verfasser mehrfach entgegengehalten, daß bereits die *Existenz* der Sperre  $S_1$ , d.h. die *Möglichkeit* einer Beobachtung eine Beeinflussung des Meßobjekts bedeute, auch für die  $S_1$  passierenden Teilchen. Dies wird von mir keineswegs bestritten. Es ist ja diese Beeinflussung, die die Beugungsfigur auf  $S_2$  verursacht. Aber ich behaupte, daß eben sie *nicht durch den Meßvorgang* hervorgerufen wird, sondern bereits wie eingangs erwähnt in der primären Wellenfunktion enthalten sein muß. Sie liefert keinerlei neue Information, das tut vielmehr erst die wirklich erfolgte Beobachtung. Zusammenfassend läßt sich also sagen:

1. Ein Meßvorgang, gleichgültig ob „positiv“ oder „negativ“, bedeutet *ein-eindeutig* „Reduktion der Wellenfunktion“; Jede echte Beobachtung, jeder Informationsgewinn reduziert die Wellenfunktion. Und umgekehrt: Jede Reduktion der Wellenfunktion resultiert aus einem Informationsgewinn.

2. Beobachtungs-Möglichkeit und tatsächliche Beobachtung sind verschiedene Dinge. Beobachtungs-Möglichkeit bietet im Grunde jeder Ausbreitungsvorgang, der mehr ist als störungsfreie Bewegung eines Einzelteilchens im Vakuum (ungestörte Kugelwelle), also etwa verschränkte Systeme, oder Bewegung von Teilchen in absorbierenden, streuenden oder brechenden Medien und sie ist nichts als eine Folge davon, daß das betreffende Teilchen nicht allein ist im Universum. Erst die tatsächliche Beobachtung bedeutet Zustands-Reduktion.

Herrn Prof. SÜSSMANN, Hamburg, danke ich bestens für eine klärende briefliche Stellungnahme.

### Nachwort

In einem persönlichen Schriftwechsel hatte Herr Prof. HEISENBERG die Liebenswürdigkeit, mir seine Auffassung zu dem ihm vorgelegten Manuskript der vorstehenden Ausführungen darzulegen, die ich mit seiner freundlichen Zustimmung wie folgt zusammenfassen darf:

*Es ist ein Irrtum zu glauben, daß sich die Kopenhagener Deutung der Quantentheorie bei der Behauptung von der prinzipiellen Unvermeidbarkeit der Störung des Meßobjekts durch die Messung auf einen eigentlichen Meß-„Vorgang“ beziehe, dessen möglicherweise spätere Kenntnisnahme dann „rückwirkend“ die Wellenfunktion reduziere. Ein „Meßvorgang“ in diesem von Re gemeinten Sinn läßt sich überhaupt nicht in allen denkbaren Fällen objektivieren. Objektivierbar ist lediglich eben die den Zustand reduzierende Kenntnisnahme des Meßergebnisses, die damit an den „Schnitt“ zwischen Meß-Objekt und Meß-Apparat verlegt werden kann. Was aber mit dem unvermeidlichen Eingriff der Messung ins Geschehen gemeint ist, ist bereits die Meß-Möglichkeit, d.h. die Existenz des Meßapparats. Diese nämlich ist es, die jene teilweise unbestimmte Wechselwirkung zwischen den Meßapparaten und dem zu messenden Gegenstand hervorbringt, der nach der Ausführung des Experiments zur Unbestimmtheitsrelation führt. Der Akt der Registrierung andererseits, der zur Zustandsreduktion führt, ist ja nicht ein physikalischer, sondern sozusagen ein mathematischer Vorgang. Mit der unstetigen Änderung unserer Kenntnis ändert sich natürlich auch die mathematische Darstellung unserer Kenntnis unstetig.*

Wenn diese so von Herrn HEISENBERG umrissene Auffassung Allgemeingut sein sollte, so wären meine Überlegungen in der Tat gegenstandslos, denn sie laufen im Grund auf dasselbe hinaus, wie die drei letzten Absätze erkennen lassen. Allerdings scheint mir, daß es im allgemeinen sehr wohl einen eigentlichen Meß-Vorgang gibt, auf den sich die den Zustand reduzierende Kenntnisnahme bezieht (etwa eine — vorhandene oder fehlende — Impulsmarke auf einem später entwickelten Registrierdiagramm), und dessen Zeitpunkt durch die Messung ebenfalls mehr oder weniger genau mit ermittelt sein kann. Daß diese Auffassung jedoch Allgemeingut ist, scheint kaum denkbar an Betracht der allenthalben in der Literatur vorherrschenden Formulierungen. Soe sprechen fast durchweg ausdrücklich von der unvermeidlichen Störung durch den Beobachtungs-Akt, den Meß-Vorgang, oder gar noch schärfer, von der Unmöglichkeit, den Beobachtungsakt „als bloßes Zurkenntnisnehmen eines *sowieso vorhandenen* Tatbestandes anzusehen“ (JORDAN<sup>4</sup>, S. 308). Gerade das nämlich, *Zurkenntnisnehmen eines sowieso vorhandenen Tatbestandes*, ist in dem vorstehend diskutierten Gedankenexperiment realisiert, so daß dessen Mitteilung auf jeden Fall von einigem klärenden Nutzen sein dürfte. Die dort gezogenen Schlußfolgerungen können in vollem Umfang aufrechterhalten werden und mögen als zusätzlicher Hinweis dafür gelten, daß jede über die oben von Herrn HEISENBERG dargelegte Abgrenzung hinausgehende Behauptung der vorstehend zitierten Art unzulässig ist, daß also von prinzipiell unvermeidlicher Störung durch den Meß-Vorgang nicht gesprochen werden kann.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Braunschweig

## **Über die Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur im Plasma der positiven Säule bei einer Glimmentladung in Molekelgasen**

Von

BERTH-ARNIM ENGELKE

Mit 4 Figuren im Text

*(Eingegangen am 27. November 1959)*

Um die Schottkysche Diffusionstheorie der positiven Säule auf Glimmentladungen in Molekelgasen anzuwenden, ist es erforderlich, die Erzeugung von Dissoziationsbruchstücken der Moleküle durch Elektronenstoß zu berücksichtigen. Es wird in vorliegender Arbeit vorausgesetzt, daß die Dissoziation zu elektrisch neutralen Bruchstücken führt. Die Entstehung ionisierter Dissoziationsprodukte im Säulenplasma wird zumindest ein zweistufiger Ionisierungsprozeß sein. Die radiale Elektronendichteverteilung beim zylindersymmetrischen Problem ist in diesem Falle durch eine nichtlineare Differentialgleichung zu beschreiben, aus der für zwei Grenzfälle mit den Randbedingungen Beziehungen zwischen dem Gasdruck und der Elektronentemperatur hergeleitet sind. Es wird gezeigt, daß sich im Gebiet mittlerer Elektronentemperaturen der Einfluß der Dissoziation auf die Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur besonders bemerkbar macht. Ob die Dissoziation zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Elektronentemperatur führt, hängt von der Größe der Ionisierungswahrscheinlichkeit der undissoziierten Molekeln, der Ionisierungswahrscheinlichkeit der Dissoziationsbruchstücke und der Dissoziationswahrscheinlichkeit gegenüber einem Elektronenstoß ab.

### **I. Einleitung**

Die theoretische Behandlung des Plasmas der positiven Säule einer Glimmentladung wurde bisher unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die Bestandteile des Plasmas nicht dissoziierbar sind, d. h. es wurden als Neutralkomponenten des Plasmas nur atomare Gase zugelassen. Bei einer Erweiterung dieser im allgemeinen auf der Schottkyschen Theorie<sup>1</sup> basierenden Betrachtungen auf Glimmentladungen in Molekelgasen ist die Dissoziation der Molekeln durch Elektronenstoß zu berücksichtigen. Durch die Dissoziation der Molekeln entstehen in Form der Molekelbruchstücke neue Plasmabestandteile, deren Konzentrationen unter anderem von der Elektronentemperatur und der Elektronendichte abhängen. Von den beiden möglichen Dissoziationsprozessen, der Dissoziation in zwei elektrisch neutrale Bruchstücke und der Dissoziation der

<sup>1</sup> SCHOTTKY, W.: Phys. Z. **25**, 342, 635 (1924).

Molekel in zwei entgegengesetzt geladene Ionen, wird in der vorliegenden Arbeit nur der erstgenannte Fall behandelt. Die Bildung negativer Ionen durch Anlagerung freier Elektronen an neutrale Plasmabestandteile werde im folgenden vernachlässigt.

## II. Die radiale Elektronendichteverteilung in einem Plasma, welches aus $q + 1$ Trägerkomponenten besteht\*

Nach der Diffusionstheorie der positiven Säule einer Glimmentladung muß im stationären Fall der Trägerverlust im Raum- und Zeitelement durch ambipolare Diffusion der Träger an die Plasmabegrenzungen gleich der im Raum- und Zeitelement erfolgten Trägererzeugung durch direkten Elektronenstoß sein. Es werde angenommen, daß außer den Elektronen nur positive Ionen als Träger (Index  $l$ ) vorhanden sind. Es gilt also

$$(\operatorname{div} j_l) dv dt = G_l dv dt, \quad (\text{II.1a})$$

$$(\operatorname{div} j_-) dv dt = G_- dv dt. \quad (\text{II.1b})$$

Für die Trägerstromdichten  $j_l$  und  $j_-$  gelten die Beziehungen

$$j_l = -D_l \operatorname{grad} n_l + n_l b_l, \quad (\text{II.2a})$$

$$j_- = -D_- \operatorname{grad} n_- + n_- b_-. \quad (\text{II.2b})$$

\* *Liste der Bezeichnungen.* Das negative Vorzeichen als Index bezieht die damit charakterisierten Größen auf die Elektronen. Die Indizes  $l, j, v$  und  $w$  beziehen sich auf neutrale Moleküle oder deren Bruchstücke und auf deren positiven Ionen.

$a$	Konstante der differentiellen Ionisierung	$r$	Radiusvektor von der Symmetrieachse des zylindrischen Entladungsraumes
$b$	Trägerbeweglichkeit	$R$	Radius des zylindrischen Entladungsraumes
$\mathfrak{D}$	Dissoziationswahrscheinlichkeit bei Elektronenstoß	$T$	absolute Temperatur
$\mathfrak{D}_{vM}$	Maximum der Funktion $\mathfrak{D}_v(U)$	$U$	laufende Potentialdifferenz
$D$	ambipolarer Diffusionskoeffizient	$U_-$	Spannungsäquivalent der Elektronentemperatur
$e$	Ladung eines Elektrons	$U_{vi}$	Ionisierungsspannung einer Molekel der Sorte $v$
$\mathfrak{E}$	Vektor der elektrischen Feldstärke	$U_{vD0}$	Dissoziationsspannung einer Molekel der Sorte $v$
$G$	Trägerbildungsfunktion	$U_{vDM}$	Spannung, bei der das Maximum der Dissoziationswahrscheinlichkeit einer Molekel der Sorte $v$ liegt
$j$	Trägerstromdichte	$U_{vqM}$	Spannung, bei der das Maximum des Wirkungsquerschnittes einer Molekel der Sorte $v$ liegt
$k$	Boltzmannsche Konstante	$\lambda$	mittlere freie Weglänge
$M$	Trägermasse	$\vartheta$	mittlere Lebensdauer
$n$	Dichte der Träger		
$\mathcal{N}_0$	Neumannsche Funktion nullter Ordnung		
$N$	Dichte der neutralen Moleküle oder deren neutralen Bruchstücke		
$p$	Druck		
$Q$	Wirkungsquerschnitt		
$Q_{vM}$	Maximum der Funktion $Q_v(U)$		



Durch Division jeder Gl. (II.2) durch die dort auftretende Trägerbeweglichkeit  $b_l$  bzw.  $b_-$  und Summation über alle Trägerarten folgt für den allgemeinen Fall, daß im Plasma  $q$  verschiedene Arten von positiven Trägern vorhanden sind, unter Berücksichtigung der Elektroneutralität des Plasmas

$$\sum_{l=0}^q n_l = n_- \quad (\text{II.3})$$

die Beziehung

$$\sum_{l=0}^q \frac{j_l}{b_l} + \frac{j_-}{b_-} = - \sum_{l=0}^q \frac{D_l}{b_l} \text{grad } n_l - \frac{D_-}{b_-} \text{grad } n_- \quad (\text{II.4})$$

Unter Verwendung von Gl. (II.4) ergibt sich aus Gl. (II.4)

$$\left. \begin{aligned} \sum_{l=0}^q \frac{1}{b_l} \text{div } j_l + \frac{1}{b_-} \text{div } j_- &= - \sum_{l=0}^q \frac{D_l}{b_l} \text{div grad } n_l - \frac{D_-}{b_-} \text{div grad } n_- \\ &\quad - \sum_{l=0}^q \frac{G_l}{b_l} - \frac{G_-}{b_-} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.5})$$

Es werde angenommen, daß die Träger einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung gehorchen. Dann ist

$$\frac{D_l}{b_l} = \frac{k T_l}{e} \quad (\text{II.6a}); \quad \frac{D_-}{b_-} = \frac{k T_-}{e} \quad (\text{II.6b})$$

Weiter werde vorausgesetzt, daß

$$T_- \gg T_l \quad (\text{II.7}) \quad \text{und} \quad b_- \gg b_l \quad (\text{II.8})$$

ist. Mit den Bedingungen (II.6), (II.7) und (II.8) vereinfacht sich Gl. (II.5) zu

$$\frac{D_-}{b_-} \Delta n_- + \sum_{l=0}^q \frac{G_l}{b_l} = 0. \quad (\text{II.9})$$

Für einen zylindersymmetrischen Entladungsraum folgt aus (II.9)

$$\frac{d^2 n_-}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn_-}{dr} + \frac{b_-}{D_-} \cdot \sum_{l=0}^q \frac{G_l}{b_l} = 0 \quad (\text{II.10})$$

wobei  $G_l$  eine Funktion von  $n_-$  ist.

Die Gl. (II.10) wurde von DORGELO, ALTING und BOERS<sup>2</sup> für den speziellen Fall  $q=2$  hergeleitet und unter der Voraussetzung, daß die Trägererzeugungsfunktionen  $G_l$  linear von  $n_-$  abhängen, diskutiert.

<sup>2</sup> DORGELO, H. B., H. ALTING u. C. J. BOERS: Physica (Haag) **2**, 959 (1935).

### III. Die Trägererzeugungsfunktionen $G_l$ unter Berücksichtigung der Dissoziation der Ausgangsgase

Es werde angenommen, daß die Bildung von positiven Ionen aus den Neutralkomponenten des Plasmas durch direkten Elektronenstoß ein 1-stufiger Vorgang sei. Dann sind die Trägererzeugungsfunktionen  $G_l$  linear von  $n_-$  abhängig, also

$$G_l = \eta_l n_- \quad , \quad (\text{III.1})$$

wobei  $\eta_l$  die Anzahl der von einem Elektron getätigten Ionisierungsprozesse an Neutralteilchen der Sorte  $l$  ist. Gl. (III.1) ist nur auf die Atome und Molekeln des Gasgemisches anzuwenden, welches der elektrischen Entladung vorgegeben ist, d.h. nur auf die Neutralkomponenten des Plasmas, deren Dichte von der Elektronendichte  $n_-$  unabhängig ist. Diese Forderung ist aber für die Dissoziationsbruchstücke nicht erfüllt; vielmehr hängt ihre Dichte von der Elektronenenergieverteilung und der Elektronendichte  $n_-$  ab. Für die Dichte der Dissoziationsbruchstücke  $N_0$  kann man allgemein setzen

$$N_0 = \vartheta z = \vartheta \zeta N n_- \quad , \quad (\text{III.2})$$

wobei die mittlere Lebensdauer  $\vartheta$  des betrachteten Dissoziationsbruchstückes der Tatsache Rechnung trägt, daß im Mittel nach dem Ablauf der Zeit  $\vartheta$  sämtliche zu Beginn dieses Zeitintervalls vorhandenen Bruchstücke verschwinden und durch neue ersetzt werden müssen, während  $\zeta \cdot N$  die Zahl der durch ein Elektron bewirkten Dissoziationen bedeutet. In den folgenden Betrachtungen werde  $\vartheta$  als von  $n_-$  unabhängig angesehen.

Es wird jetzt eine doppelte Indizierung eingeführt, wobei der erste Index  $v$  auf das Ausgangsmolekül (vor der Dissoziation) hinweist, während der zweite Index  $w$  zur Unterscheidung der beiden aus einem Molekül durch Dissoziation entstandenen Bruchstücke dient.

Da  $\eta_l$  direkt proportional der Dichte der Moleküle der Sorte  $l$  ist, läßt sich mit der neu eingeführten Indizierung für die Erzeugungsfunktion  $G_{vw}$  des durch Dissoziation einer Molekel der Sorte  $v$  entstandenen Bruchstückes  $(v, w)$  schreiben

$$G_{vw} = \vartheta_{vw} \zeta_{vw} N_v \eta'_{vw} n_-^2 \equiv \beta_{vw} n_-^2 \quad (\text{III.3})$$

mit

$$\eta'_{vw} = \eta'_{vw} n_- \quad ,$$

wobei  $\zeta_{vw}$  für die beiden aus einer Molekel entstandenen Bruchstücke  $(v, 1)$  und  $(v, 2)$  gleich ist, also

$$\zeta_{v1} = \zeta_{v2} \quad . \quad (\text{III.4})$$

Indiziert man die nichtdissoziierbaren Bestandteile mit  $j$ , die dissoziierbaren, aber nicht dissoziierten Molekeln mit  $v$  und die durch Dissoziation entstandenen Molekülbruchstücke mit  $vw$ , so erhält man allge-

mein für die Summe in Gl. (II.10)

$$\sum_{l=0}^q G_l - n \left( \sum_{j=0}^{q'} \frac{\eta_j}{b_j} + \sum_{v=q'}^q \frac{\eta_v}{b_v} \right) + n^2 \sum_{v=q'}^q \sum_{w=1}^2 \frac{\beta_{vw}}{b_{vw}}, \quad (\text{III.5})$$

wobei  $q'$  nichtdissoziierbare und  $q - q'$  dissoziierbare Plasmabestandteile angenommen wurden. Mit (III.5) folgt aus (II.10):

$$\frac{d^2 n_-}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn_-}{dr} + A n_- + B n_-^2 = 0 \quad (\text{III.6})$$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{b_-}{D_-} \left( \sum_{j=0}^{q'} \frac{\eta_j}{b_j} + \sum_{v=q'}^q \frac{\eta_v}{b_v} \right) \quad (\text{III.7a}); \quad B = \frac{b_-}{D_-} \sum_{v=q'}^q \sum_{w=1}^2 \frac{\beta_{vw}}{b_{vw}}. \quad (\text{III.7b})$$

Dabei sind  $A$  bzw.  $B$  ein Maß für die Trägerneuerzeugung aus nicht-dissoziierten bzw. durch Dissoziation entstandenen Plasmabestandteilen. Die Lösungsfunktion  $n_-(r)$  für Gl. (III.6) muß außerdem folgenden drei Nebenbedingungen genügen

$$n_-(0) = n_{0-} \quad (\text{III.8a}); \quad \left( \frac{dn_-}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{III.8b}) \quad \text{und} \quad n_-(R) = 0. \quad (\text{III.8c})$$

#### IV. Bestimmung der $\zeta_v(U_-)$ -Funktion

$Z_v$  bedeutet die Anzahl der von einem Elektron der Temperatur  $U_-$  in der Zeiteinheit bewirkten Dissoziationen von Molekeln der Sorte  $v$ . Die Anzahl der Dissoziationsprozesse, die in der Zeiteinheit durch die  $dn_-$ -Elektronen, deren Geschwindigkeiten zwischen  $v_-$  und  $v_- + dv_-$  liegen, getätigt werden, betragen

$$dZ_v = v_- \mathfrak{D}_v Q_v \gamma N_v dn_- \quad (\text{IV.1})$$

Durch Integration über alle Elektronengeschwindigkeiten von  $v_- = 0$  bis  $v_- = \infty$  erhält man aus (IV.1) die gesuchte Funktion

$$Z_v = \gamma N_v \int_0^\infty \mathfrak{D}_v Q_v v_- dn_- \quad (\text{IV.2})$$

mit

$$p_v = \gamma N_v.$$

Die Wahrscheinlichkeit  $\mathfrak{D}_v$ , daß ein Elektronenstoß zur Dissoziation einer Molekel der Art  $v$  führt, ist wie die Anregungsfunktion für Schwingungen im Molekül durch Elektronenstoß eine Funktion der Elektronenenergie. Dabei existiert eine Elektronenenergie, für die  $\mathfrak{D}_v$  ein Maximum besitzt. Dieser Verlauf von  $\mathfrak{D}_v$  läßt sich durch die Funktion

$$\mathfrak{D}_v = \mathfrak{D}_{vM} \frac{U - U_{vD0}}{U_{vDM}} \exp \left[ - \frac{U - U_{vD0}}{U_{vDM}} + 1 \right] \quad (\text{IV.3})$$

darstellen.

Analog läßt sich für nicht zu kleine  $U$ -Werte  $Q_v(U)$  ausdrücken durch

$$Q_v = Q_{vM} \frac{U}{U_{vqM}} \exp \left[ -\frac{U}{U_{vqM}} + 1 \right]. \quad (\text{IV.4})$$

Nach Einführung der Abkürzungen

$$x_v = \frac{U}{U_-}; \quad x_{vDM} = \frac{U_{vDM}}{U_-} \text{ etc.} \quad \text{und} \quad \zeta_v = \frac{Z_v}{N_v \cdot n_-} \quad (\text{IV.5})$$

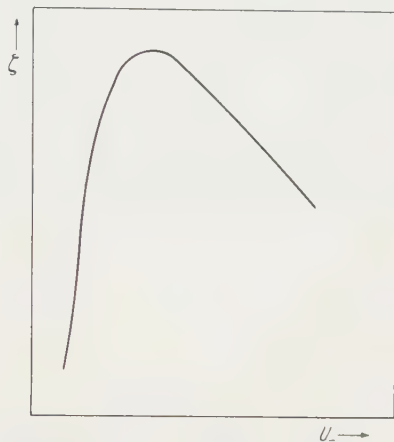


Fig. 1. Anzahl der pro Zeiteinheit durch ein Elektron getätigten Dissoziationen bei der Gasdichte 1 in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur

erhält man mit (IV.3), (IV.4), (IV.5) und der Annahme, daß die Elektronen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen,

$$\zeta_v = \frac{2e^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \gamma U_-^{\frac{1}{2}} \frac{\mathfrak{D}_{vM} Q_{vM}}{x_{vDM} x_{vqM}} \times \left. \begin{aligned} & \times \int_{x_{vD0}}^{\infty} x_v^2 (x_v - x_{vDM}) \exp \left[ - \left( \frac{1}{x_{vDM}} + \frac{1}{x_{vqM}} + 1 \right) x_v + \frac{x_{vD0}}{x_{vDM}} + 2 \right] dx_v. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.6})$$

Durch partielle Integration folgt aus (IV.6):

$$\zeta_v = \frac{2e^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \gamma U_-^{\frac{1}{2}} \frac{\mathfrak{D}_{vM} Q_{vM}}{x_{vDM} x_{vqM}} \cdot e^{\frac{U_{vDM}}{U_{vqM}}} \times \left. \begin{aligned} & \times \frac{e^{-\alpha x_{vD0}}}{\alpha} \left( \lambda_{vD0}^3 + \varepsilon \lambda_{vD0}^2 + \frac{2\varepsilon}{\alpha} \lambda_{vD0} + \frac{2\varepsilon}{\alpha^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.7})$$

mit den Abkürzungen:

$$\alpha = \frac{1}{x_{vDM}} + \frac{1}{x_{vqM}} + 1; \quad \varepsilon = \frac{3}{\alpha} - x_{vD0}.$$

In Fig. 1 ist der Verlauf der Funktion  $\zeta(U_-)$  schematisch wiedergegeben.

### V. Zur Lösung der Differentialgleichung (III.6)

E. SPENKE<sup>3</sup> berechnete die radiale Elektronendichteverteilung im Plasma der positiven Säule einer Glimmentladung für den Fall, daß neben einstufigen Ionisationsprozessen auch zweistufige vorkommen. Die zweistufige Ionisation liegt auch dem in dieser Arbeit behandelten Problem zugrunde. Während E. SPENKE in seiner oben zitierten Arbeit als ersten Schritt des zweistufigen Ionisationsvorganges die Bildung eines durch Elektronenstoß angeregten Atoms bzw. Moleküls ansieht, besteht in dieser Arbeit der entsprechende erste Schritt in der Dissoziation des Moleküls durch Elektronenstoß. Beide Probleme führen daher auch auf formal gleiche Differentialgleichungen für die radiale Elektronendichteverteilung. Nur die Bedeutung der Konstanten (bezüglich  $n_-$  und  $r$ ) dieser Gleichungen ist in beiden Fällen verschieden. Man kann sich daher E. SPENKES Behandlung dieser Differentialgleichung anschließen.

Durch Einführen der neuen Veränderlichen

$$\varrho = \sqrt{A} \cdot r \quad (\text{V.1a}) \quad \text{und} \quad m = \frac{n_-}{n_{0-}} \quad (\text{V.1b})$$

läßt sich Gl. (III.6) zunächst in die Form bringen:

$$m''(\varrho) + \frac{1}{\varrho} m'(\varrho) + m(\varrho) + n_{0-} \frac{B}{A} m^2(\varrho) = 0. \quad (\text{V.2})$$

Die Differentialgleichung (V.2) erweist sich als nicht exakt lösbar. Es werden daher zwei Grenzfälle betrachtet:

$$1. \ n_{0-} \cdot \frac{B}{A} \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad 2. \ n_{0-} \cdot \frac{B}{A} \rightarrow \infty.$$

Im ersten Falle  $n_{0-} \cdot \frac{B}{A} \rightarrow 0$  erhält SPENKE aus Gl. (V.2) unter Berücksichtigung der drei Nebenbedingungen (III.8a, b, c) die Beziehung

$$\sqrt{A} \cdot R = \varrho_0, \quad (\text{V.3})$$

wobei  $\varrho_0$  die 1. Nullstelle der Funktion  $n_-(\varrho)$  ist. Für  $\varrho_0$  folgt weiter

$$\varrho_0 = 2,405 - n_{0-} \frac{B}{A} \frac{\mathcal{N}_0(2,405)}{J_1(2,405)} \int_{t=0}^{t=2,405} t J_0^3(t) dt = 2,405 - 0,865 \frac{B}{A} n_{0-}. \quad (\text{V.4})$$

Aus (V.3) und (V.4) ergibt sich dann

$$AR^2 = \left(2,405 - 0,865 \frac{B}{A} n_{0-}\right)^2. \quad (\text{V.5})$$

<sup>3</sup> SPENKE, E.: Z. Physik **127**, 221 (1950).



Im zweiten Falle  $n_{0-} \frac{B}{A} \rightarrow \infty$  ist das in  $m$  lineare Glied in der Gl. (V.2) gegenüber dem quadratischen zu vernachlässigen. Durch einen Potenzreihensatz löst E. SPENKE die so erhaltene Differentialgleichung. Man erhält unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen für das vorliegende Problem

$$B n_{0-} = \frac{2,92^2}{R^2}. \quad (\text{V.6})$$

## VI. Spezialisierung von Gl. (V.5) und Gl. (V.6) auf den Fall $q' = 0$ , $q = 1$

Die Spezialisierung  $q' = 0$ ,  $q = 1$  bedeutet eine Entladung in einem einkomponentigen, dissoziierbaren Gas. Es werde jetzt weiter vorausgesetzt, daß die Molekel bei der Dissoziation in zwei gleiche Bruchstücke zerfällt. Damit wird aus (III.7a) und (III.7b)

$$A = \frac{b_-}{D_-} \frac{\eta_0}{b_0} \quad (\text{VI.1 a}); \quad B = \frac{b_-}{D_-} \frac{\beta_{01}}{b_{01}}. \quad (\text{VI.1 b})$$

Für den Fall  $n_{0-} \frac{B}{A} \rightarrow 0$  erhält man aus (V.5)

$$\frac{b_-}{D_-} \frac{\eta_0}{b_0} = \left( 2,405 - 0,865 \cdot n_{0-} \cdot \frac{\vartheta_{01}^2 \zeta_{01}^2 N_0^2 \eta'_0}{b_{01}} \frac{b_0}{\eta_0} \right)^2. \quad (\text{VI.2})$$

Bei Verwendung der von KILLIAN<sup>4</sup> hergeleiteten Funktion für  $\eta$  erhält man für  $\eta/b$  allgemein den Ausdruck

$$\frac{\eta}{b} = f \cdot g \cdot (\gamma N)^2 \quad (\text{VI.3})$$

mit den Abkürzungen

$$f = \frac{a M U_i^{\frac{3}{2}}}{\lambda_0} \quad (\text{VI.4 a}); \quad g = e^{-x_i} \frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{x_i}}{\sqrt{x_i}} \quad (\text{VI.4 b}); \quad x_i = \frac{U_i}{U_-}. \quad (\text{VI.4 c})$$

Aus Gl. (VI.2) und (VI.3) ergibt sich

$$(\gamma N_0)^2 = \frac{U_-}{f_0 g_0} \left( 2,405 - K \frac{f_{01} g_{01}}{f_0 g_0} \zeta_{01}^2 \right)^2 \quad (\text{VI.5})$$

mit  $K = 3,46 \cdot n_{0-} \cdot \vartheta_{01}^2$ .

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Anzahl der dissoziierten gegenüber den nichtdissoziierten Molekeln klein ist.

Aus Gl. (VI.5) ersieht man, daß die Abweichungen der Funktion  $N_0 = \varphi(U_-)$  von dem Funktionsverlauf, der für den Fall resultiert, daß keine Dissoziation stattfindet, hauptsächlich auf drei Ursachen zurückgeführt werden können:

1. Hinreichend hohe Stromdichte der Entladung (großes  $K$ ),

<sup>4</sup> KILLIAN: Phys. Rev. **35**, 1238 (1930).

2. hohe Dissoziationswahrscheinlichkeit (großes  $\zeta$ ) und
3. wesentlich leichtere Ionisierbarkeit der Molekelbruchstücke als der Moleküle, also  $f_{01} g_{01} \gg f_0 g_0$ .

Die Berücksichtigung der Bedingung für die Gültigkeit von Gl. (VI.5)

$$n_0 \frac{B}{A} \rightarrow 0 \quad (\text{VI.6})$$

hat zur Folge, daß diese Gleichung nur auf Fälle angewendet werden darf, bei denen die drei oben aufgeführten Einflüsse auf die Elektronen-

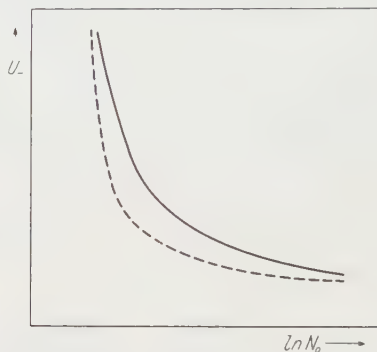


Fig. 2. Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur für den Grenzfall  $n_0 \cdot \frac{B}{A} \rightarrow 0$ . Es seien die Dissoziationsprodukte nicht wesentlich schwerer ionisierbar als die Moleküle. Ausgezogene Kurve: Keine Dissoziation der Molekeln durch Elektronenstoß. Gestrichelte Kurve: Einfluß der Dissoziation der Molekeln durch Elektronenstoß

temperatur insgesamt gering sind. Die Bedingung (VI.6) kann im allgemeinen durch Wahl einer hinreichend kleinen Entladungsstromstärke erfüllt werden.

Aus Gl. (VI.5) folgt, daß die Dissoziation der Molekeln bei der Entladung eine Änderung der Elektronentemperatur zur Folge hat. Bei konstant gehaltener Stromdichte wird die Elektronentemperatur durch Dissoziation um so stärker herabgesetzt, je größer das Verhältnis der Anzahl der ionisierten Molekelbruchstücke zu der Zahl der ionisierten, aber undissoziierten Moleküle ist. Die Dissoziation wirkt sich also um so stärker auf die Elektronentemperatur aus, je leichter ionisierbar die Molekülbruchstücke sind und je größer die Dissoziationswahrscheinlichkeit der Moleküle bei einem Elektronenstoß ist. Aus dem Verlauf der Funktion  $\zeta(U_-)$  (Fig. 1) folgt weiter, daß in dem Gebiet der Elektronentemperatur, in dem das Maximum von  $\zeta(U_-)$  liegt, mit einer besonders starken Abnahme der Elektronentemperatur bei konstanten  $N_0$  durch Dissoziation zu rechnen ist. Dagegen wird im Bereich sehr kleiner und sehr großer Elektronentemperatur der Verlauf der Funktion  $N_0(U_-)$  nicht mehr nennenswert durch die Dissoziation beeinflusst. Fig. 2 gibt diesen Verlauf von  $N_0(U_-)$  schematisch wieder.

Besitzt ein Molekül eine hohe Dissoziationswahrscheinlichkeit bei Elektronenstoß, so ist die Bedingung (VI.6) bei nicht zu großer Stromdichte nur noch erfüllt, wenn die bei der Dissoziation entstandenen Molekülbruchstücke im Vergleich zu den undissoziierten Molekülen sehr schwer ionisierbar sind, also

$$f_{01} g_{01} \ll f_0 g_0. \quad (\text{VI.7})$$

In diesem Falle ist der Verlust der undissoziierten Moleküle durch Dissoziation nicht mehr zu vernachlässigen. Ist die Bedingung (VI.7)

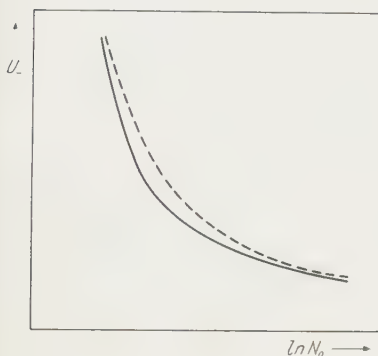


Fig. 3

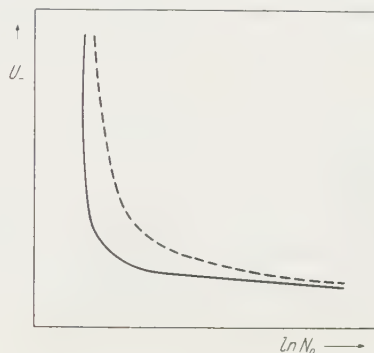


Fig. 4

Fig. 3. Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur für den Grenzfall  $n_0 \cdot \frac{B}{A} \rightarrow 0$ . Bei hoher Dissoziationswahrscheinlichkeit seien die Dissoziationsprodukte schwer ionisierbar im Vergleich zu den Molekeln. Ausgezogene Kurve: Keine Dissoziation der Molekeln durch Elektronenstoß. Gestrichelte Kurve: Einfluß der Dissoziation der Molekeln durch Elektronenstoß

Fig. 4. Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur für den Grenzfall  $n_0 \cdot \frac{B}{A} \rightarrow \infty$ . Ausgezogene Kurve: Vollständige Dissoziation der Molekeln durch Elektronenstoß. Gestrichelte Kurve: Unvollständige Dissoziation der Molekeln durch Elektronenstoß

hinreichend erfüllt, so wird die durch den zweiten Summanden in dem quadratischen Ausdruck auf der rechten Seite von Gl. (VI.5) bewirkte Abnahme der Elektronentemperatur durch Dissoziation nur klein sein. Wegen ihrer schweren Ionisierbarkeit lassen sich die Molekülbruchstücke als Träger gegenüber den ionisierten Molekülen vernachlässigen. Die Dissoziation wirkt sich in diesem Falle hauptsächlich in einer Abnahme der Dichte der undissoziierten Molekeln aus. Das bedeutet aber eine Zunahme der Elektronentemperatur durch Dissoziation im Gebiet des maximalen Wertes von  $\zeta(U_-)$ . Im Gebiet sehr kleiner und sehr großer Elektronentemperaturen zeigt die Funktion  $N_0(U_-)$  wiederum nur eine vernachlässigbare Beeinflussung ihres Verlaufs (Fig. 3).

Für den Fall  $n_0 \cdot \frac{B}{A} \rightarrow \infty$  erhält man aus (V.6) mit (III.7b), (III.3)

$$N_0^2 = L \frac{U_-}{n_0 \cdot \zeta_{01}^2 \cdot f_{01} g_{01}} \quad (\text{VI.8})$$

mit

$$L = \frac{2,92^2}{4R^2 \cdot \theta_{01}^2}.$$

Gilt die Bedingung

$$n_0 - \frac{B}{A} \rightarrow \infty \quad (\text{VI.9})$$

so werden fast alle Molekeln in Bruchstücke dissoziiert sein. Im Grenzfall der vollständigen Dissoziation erhält man aus (VI.8) den für die Bruchstücke charakteristischen Verlauf von  $N_0(U_-)$ . Ist hingegen die Dissoziation nicht vollständig, so wird man mit abnehmender Stromdichte der Entladung eine Erhöhung der Elektronentemperatur gegenüber den Werten von  $U_-$  für den Fall vollständiger Dissoziation zu erwarten haben (Fig. 4). Dieses läßt sich so deuten, daß im Rahmen der Näherung, mit der man nach Gl. (VI.8) gelangte, sich die unvollständige Dissoziation in einer Abnahme der Dichte der Molekülbruchstücke bemerkbar macht, während die wenigen ionisierten undissoziierten Molekeln gegenüber den ionisierten Bruchstücken vernachlässigt sind. Diese Vernachlässigung ist um so mehr gestattet, je geringer einerseits die Dichte der undissoziierten Molekeln und zum anderen die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Moleküle ist.

Herrn Professor Dr. H. CORDES bin ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe  
und der Kernphysikalischen Abteilung des Max-Planck-Instituts für Chemie  
(Otto-Hahn-Institut) in Mainz

## Untersuchung der direkten Paarbildung durch Elektronen\*

Von

L. CRIEGEE

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Januar 1960)

The direct production of electron-positron-pairs by 31.5 MeV-electrons has been investigated using a counting device. The external electron beam of a betatron, collimated and by deflection cleaned of photons, passed through a thin copper foil, and was collected in a Faraday cup. The fast positrons emerging from the foil were analysed in a magnetic field and detected by a plastic scintillator. By varying the thickness of the foil the differential cross section for (real) trident production was obtained. It was found to amount to about one third of the cross section predicted by BHABHA's theory (with  $k = k' = 1$ ).

### I. Einleitung

Die Erzeugung von Elektron-Positron-Paaren durch energiereiche Elektronen („Dreiergabeln“, „tridents“) wurde schon in den dreißiger Jahren in verschiedenen theoretischen Arbeiten<sup>1-8</sup> beschrieben. Die ersten Versuche, diesen Prozeß beim Einschließen von  $\beta$ -Strahlen in Nebelkammern zu beobachten, brachten einander widersprechende Ergebnisse. Einige Autoren<sup>9,10</sup> berichteten, daß der Wirkungsquerschnitt

\* Vorgetragen auf der Hauptversammlung der Physikalischen Gesellschaft der DDR am 16. 4. 1959 in Leipzig.

<sup>1</sup> FURRY, W.H., u. J.F. CARLSON: Phys. Rev. **44**, 237 (1933).

<sup>2</sup> LANDAU, L., u. E. LIFSCHITZ: Phys. Z. Sowjet. **6**, 244 (1934).

<sup>3</sup> WILLIAMS, E. J.: Nature, Lond. **135**, 66 (1935).

<sup>4</sup> NORDHEIM, L.: J. Phys. Radium **6**, 135 (1935).

<sup>5</sup> NISHINA, Y., S. TOMONAGA u. M. KOBAYASI: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **27**, 137 (1935).

<sup>6</sup> STUECKELBERG, E.C.G.: Helv. Phys. Acta **8**, 325 (1935).

<sup>7</sup> BHABHA, H. J.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **152**, 559 (1935). — Proc. Camb. Phil. Soc. **31**, 394 (1935).

<sup>8</sup> RACAH, G.: Nuovo Cim. **14**, 93 (1937).

<sup>9</sup> SKOBELETZYN, D.: Nature, Lond. **133**, 23, 565, 646 (1934).

<sup>10</sup> SILVA, MARQUES DA: C. R. Acad. Sci. **202**, 2070 (1936). — Ann. Phys., Paris **11**, 504 (1939).



die theoretischen Voraussagen um drei Zehnerpotenzen übertraf, andere<sup>11,12</sup> konnten überhaupt keine Positronen finden. Eine Beschreibung dieser und anderer früher Experimente findet man bei CRANE und HALPERN<sup>13</sup>. Weitere Untersuchungen<sup>13-18</sup> zeigten aber in den folgenden Jahren, daß der Prozeß nicht wesentlich häufiger vorkommen konnte, als es die Theorie aussagte.

Der erste Nachweis der Paarbildung durch Elektronen gelang 1949 mit der Kernplattentechnik<sup>19,20</sup>. Seit der Zeit fanden mehrere Autoren in elektronenempfindlichen Emulsionen, die mit Elektronen aus der Höhenstrahlung<sup>21-34</sup> oder aus Beschleunigern<sup>35-38</sup> beschossen worden waren, einzelne Ereignisse, bei denen sich eine Elektronenspür in drei verzweigte. Einer quantitativen Auswertung dieser Ereignisse standen zwei Schwierigkeiten entgegen: Einmal war ein Teil der Dreiergabeln dadurch entstanden, daß ein  $\gamma$ -Quant zufällig dicht bei einer Elektronen-

<sup>11</sup> CHAMPION, F.C.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **153**, 353 (1935).

<sup>12</sup> STAUB, H.: Helv. phys. Acta **9**, 306 (1936).

<sup>13</sup> CRANE, H.R., u. J. HALPERN: Phys. Rev. **55**, 838 (1939).

<sup>14</sup> FELDMEIER, J.R., u. G.B. COLLINS: Phys. Rev. A **58**, 200 (1940).

<sup>15</sup> DEBENEDETTI, S.: Phys. Rev. A **59**, 463 (1941).

<sup>16</sup> BRADT, H.: Helv. phys. Acta **17**, 59 (1944).

<sup>17</sup> SIEGBAHN, K., u. H. SLÄTIS: Ark. Mat. Fys. A **34**, 6 (1947).

<sup>18</sup> CLELAND, M.R., W.R. KONNEKER u. A.L. HUGHES: Phys. Rev. A **79**, 229 (1950).

<sup>19</sup> POWELL, C.F.: Nuovo Cim. Suppl. **6**, 379 (1949).

<sup>20</sup> OCCHIALINI, G.P.S.: Nuovo Cim. Suppl. **6**, 413 (1949).

<sup>21</sup> BRADT, H.L., M.F. KAPLON u. B. PETERS: Helv. phys. Acta **23**, 24 (1950).

<sup>22</sup> HOOPER, J.E., D.T. KING u. A.H. MORRISH: Phil. Mag. **42**, 304 (1951); **43**, 853 (1952).

<sup>23</sup> KANNAGARA, M.L.T., u. M. ZIVKOVIC: Phil. Mag. **44**, 797 (1953).

<sup>24</sup> GOLDSACK, S.J., u. M.L.T. KANNAGARA: Phil. Mag. **44**, 811 (1953).

<sup>25</sup> NAUGLE, J.E., u. P.S. FREIER: Phys. Rev. A **92**, 1086 (1953); **104**, 804 (1956).

<sup>26</sup> BLOCK, M.M., D.T. KING u. W.W. WADA: Phys. Rev. **96**, 1627 (1954).

<sup>27</sup> KOSHIBA, M., u. M.F. KAPLON: Phys. Rev. **97**, 193 (1955); **100**, 327 (1955).

<sup>28</sup> DEBENEDETTI, A., C.M. GARELLI, L. TALLONE, M. VIGONE u. G. WATAGHIN: Nuovo Cim. **3**, 226 (1956); **4**, 1151 (1956).

<sup>29</sup> LOHRMANN, E.: Nuovo Cim. **3**, 820 (1956).

<sup>30</sup> BRISBOUT, F.A., C. DAHANAYAKE, A. ENGLER u. D.H. PERKINS: Nuovo Cim. **4**, 1496 (1956).

<sup>31</sup> WEILL, R., M. GAILLOUD u. PH. ROSSELET: Helv. phys. Acta **29**, 437 (1956); **30**, 280 (1957).

<sup>32</sup> FAY, H.: Nuovo Cim. **5**, 293 (1957).

<sup>33</sup> WEILL, R.: Helv. phys. Acta **31**, 641 (1958).

<sup>34</sup> ADITYA, P.K.: Nuovo Cim. **11**, 546 (1959).

<sup>35</sup> BARKAS, W.H., R.W. DEUTSCH, F.C. GILBERT u. C.E. VIOLET: Phys. Rev. **86**, 59 (1952).

<sup>36</sup> LEONARD, S.L.: Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 167 (1956).

<sup>37</sup> LOEFFLER, F.J.: Phys. Rev. **108**, 1058 (1957).

<sup>38</sup> LÜTJENS, G.: Z. Naturforsch. **13a**, 510 (1958).

spur ein Paar erzeugt hatte („Bremsstrahlungspaar“ oder „pseudotrident“ genannt) und zum anderen war es bei den Höhenstrahlungsexperimenten schwer, die Energie des Primärelektrons, die in die Abschätzung der Bremsstrahlungspaare eingeht<sup>27</sup>, hinreichend genau zu bestimmen. In den meisten neueren Kernplattenarbeiten<sup>30, 25, 34, 37, 38</sup> wurden innerhalb der Fehlergrenzen (rund 10% bei<sup>34</sup>, 20% bei<sup>38</sup>, sonst größer) ebenso viele echte Dreiergabeln gefunden, wie die Bhabhasche Theorie<sup>7</sup> (mit einer Korrektur<sup>26</sup>, s. unten) voraussagte. Einige Autoren fanden dagegen mit einem anderen Auswertungsverfahren eine um einen Faktor 1,8 bis 4 größere Häufigkeit<sup>31, 33</sup>.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, die Paarbildung durch Elektronen mit einer anderen experimentellen Methode zu untersuchen, die es im Prinzip erlaubt, die Häufigkeiten der direkt erzeugten und der Bremsstrahlungspaare gesondert zu messen. Dazu wurde der herausgelenkte Elektronenstrahl eines Betatrons durch magnetische Ablenkung von mitfliegenden  $\gamma$ -Quanten gesäubert und durch eine dünne Kupferfolie geschossen. Von den in dieser Folie erzeugten Paaren wurden die energiereichen Positronen magnetisch analysiert und mit einem Szintillationszähler nachgewiesen. Da die Zahl der auf dem Umweg über Bremsstrahlung erzeugten Positronen quadratisch von der Foliendicke abhängt, läßt sich durch Variation dieser Dicke die (linear anwachsende) Häufigkeit der direkt erzeugten Positronen bestimmen.

## II. Theorie

BHABHA<sup>7</sup> gibt in seiner Arbeit den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die direkte Paarbildung in Abhängigkeit von den Energien des Primärelektrons und der beiden Paarteilchen an.

Die Formel für den Wirkungsquerschnitt enthält ferner zwei unbestimmte Konstanten der Größenordnung eins,  $k$  und  $k'$ . Es werden nämlich bei der Näherung, mit der sich die Formel geschlossen ableiten läßt, nur solche Prozesse berücksichtigt, in denen der Seitwärtsimpuls (senkrecht zur Primärrichtung) des Rückstoßkerns kleiner als  $k \cdot m_0 c$  und derjenige des virtuellen Gammaquants kleiner als  $k' \cdot m_0 c$  ist. Daß die Prozesse mit größeren Seitwärtsimpulsen selten sind, sieht man sowohl mathematisch aus dem nicht vereinfachten Integranden als auch physikalisch aus der Winkelverteilung der Teilchen (s. unten). Im folgenden wird immer  $k = k' = 1$  genommen<sup>26, 38</sup>. In der Murotasche Theorie<sup>39</sup> wird analog die Integration über diejenige Komponente des Kernimpulses, die senkrecht auf der Richtung des virtuellen Gammaquants steht, nur bis  $\alpha \cdot m_0 c$  erstreckt, und hier entsprechend  $\alpha = 1$  gesetzt.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Kernplattenarbeiten wird die Bhabhasche Formel von verschiedenen Autoren<sup>7, 26</sup> näherungsweise über die Energien beider Paarteilchen integriert. Für die vorliegende Arbeit wurde sie numerisch nur über die Energie des Paarelektrons integriert. Das

<sup>39</sup> MUROTA, T., A. UEDA u. H. TANAKA: Progr. Theor. Phys. **16**, 482 (1956).

resultierende Positronenspektrum ist als Kurve 1 in Fig. 3 eingetragen. Der mittlere Winkel  $\bar{\vartheta}$  zwischen dem Primärelektron und dem Positron wird bei BHABHA angegeben zu

$$\bar{\vartheta} \approx \frac{m_0 c^2}{E_{\text{kin}} + m_0 c^2}, \quad (1)$$

wobei  $E_{\text{kin}}$  die kinetische und  $m_0 c^2$  die Ruheenergie des Positrons ist.

Die Gültigkeit der Bhabhaschen Theorie wird eingeschränkt durch die hier schlecht erfüllte Forderung, daß die Energien beider Paarteilchen klein gegen diejenige des Primärelektrons sein sollen. Frei von dieser Einschränkung sind zwei neuere theoretische Arbeiten<sup>39, 40</sup>, von denen die eine<sup>40</sup> allerdings keine unmittelbar mit dem Experiment vergleichbare Angaben liefert. MUROTA, UEDA und TANAKA<sup>39</sup> geben dagegen für die Paarbildung durch schwere geladene Teilchen ebenso wie BHABHA einen differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  an. Das aus der entsprechenden numerischen Integration folgende Positronenspektrum ist durch Kurve 2 in Fig. 3 dargestellt. Zusätzlich zu  $\sigma$  wird aber für den Fall, daß das Primärteilchen ein Elektron ist, ein zweiter (sonst vernachlässigbar kleiner) Beitrag  $\sigma'$  ausgerechnet. Da das Interferenzglied nicht angegeben wird, erhält man als obere und untere Grenze für die Aussage der Theorie die Werte

$$\left. \begin{aligned} \sigma_+ &= \sigma + \sigma' + 2\sqrt{\sigma\sigma'} \\ \sigma_- &= \sigma + \sigma' - 2\sqrt{\sigma\sigma'} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

die zu den gestrichelten Kurven 2a und 2b führen. Der vernachlässigte Austausch effekt ändert nach Angabe der Autoren den totalen Wirkungsquerschnitt um weniger als 1%, kann aber den differentiellen Querschnitt im interessierenden Gebiet viel stärker herabdrücken. Die Abschirmung des Kernfeldes spielt in dem untersuchten Energiebereich nur eine unwesentliche Rolle<sup>7, 39, 40a</sup>

### III. Die Apparatur

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Die Seitenwände der auf Vorvakuum evakuierten Meßkammer bestehen aus unmagnetischem Stahl. Boden und Deckel werden in 9,4 cm Abstand von den Polschuhen eines Elektromagneten gebildet und sind mit Simmerringen abgedichtet. Zwischen den Polen herrscht ein homogenes Magnetfeld von 8000  $\Phi$ , das nach einem Kernresonanzsignal eingestellt und mit einer Stromstabilisierung konstant gehalten wird.

Die Elektronen werden mit einer Sektorspule aus dem abgeschmolzenen Ringrohr des Brown-Boveri-Betatrons herausgelenkt<sup>41</sup>. Der Zeit-

<sup>40</sup> MONTALDI, E., u. M. PUSTERLA: Nuovo Cim. **5**, 961 (1957).

<sup>40a</sup> RAVENHALL, D. G.: Proc. Phys. Soc., Lond. A **63**, 1177 (1950).

<sup>41</sup> WIDERÖE, R.: Z. angew. Phys. **5**, 187 (1953).

punkt der Auslenkung wird durch einen Integrationskreis so gesteuert, daß die mittlere kinetische Energie der Elektronen in der Meßkammer 31,5 MeV beträgt. (Unsicherheit der Eichung  $\pm 0,3$  MeV). Die Halbwertsbreite der Energieverteilung ist kleiner als 0,2 MeV<sup>42</sup>. Die Elektronen werden durch einen ersten Kollimator grob ausgeblendet, durchfliegen dann eine Ionisationskammer und gelangen durch ein zweites Kollimatorrohr in die Meßkammer. Nach etwa 90° Ablenkung treffen

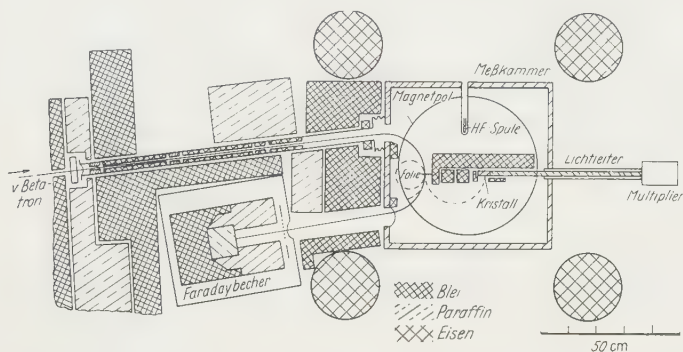


Fig. 1. Versuchsaufbau. Die links vom Betatron kommenden Elektronen (ausgezogener Strahl) durchfliegen einen ersten Kollimator und eine Ionisationskammer und gelangen durch ein zweites Kollimatorrohr in die evakuierte Meßkammer. Nach etwa 90° Ablenkung im Magnetfeld fliegen sie durch eine dünne Kupferfolie, verlassen dann die Kammer durch eine dünne Kunststoffolie und werden schließlich in dem Faraday-Becher abgebremst. Wird in der Kupferfolie ein Paar mit einem Positron passender Energie erzeugt, so fliegt dieses nach 180° Ablenkung in den Nachweiskristall

sie (auf einem Fleck von 17 mm Höhe und 7 mm Breite) das für die Paarerzeugung vorgesehene Target. Es besteht aus einer  $10\ \mu$  und einer  $20\ \mu$  dicken Kupferfolie, die sich (mit einer Fernsteuerung) unabhängig voneinander um eine senkrechte, direkt vor der Bleiwand (s. Fig. 1) stehende Achse in den Strahl hinein- und aus ihm herauschwenken lassen.

Von den in den Folien erzeugten Paaren fliegen die energiereichen Positronen fast genau in Vorwärtsrichtung der Primärelektronen [s. Gl. (1)] und lassen sich daher nach 180° Ablenkung nahezu quantitativ (s. unten) mit einem Szintillationszähler nachweisen. Der Szintillationskristall\* ist 35 mm hoch, 30 mm breit und 25 mm dick, mit Magnesiumoxyd beraucht und durch Silikonfett mit einem Lichtleiter optisch verbunden. Die Positronen erreichen ihn durch ein 30 mm hohes und 26 mm breites Fenster einer Bleiblende. Zur Messung der Positronen verschiedener Energie läßt sich das ganze aus Blende, Kristall, Lichtleiter, Multiplier\*\* und Vorverstärker bestehende System längs

\* NE 102, Fa. Nuclear Enterprise.

\*\* FS 9a, Fernseh A.G., Darmstadt.

<sup>42</sup> ZIEGLER, B.: Z. Physik **151**, 556 (1958).



der Achse des Lichtleiters verschieben. Die Energieauflösung  $\Delta E$  dieses Positronenspektrometers liegt zwischen 2,90 und 3,00 MeV mit einer relativen Unsicherheit von 2 bis 3 %. Die Verschiedenheit der einzelnen  $\Delta E$  erklärt sich daraus, daß die Bleiblenen nicht genau in der Ebene der  $180^\circ$ -Fokussierung liegen und je nach der Positronenenergie verschieden dick gewählt werden, der Fehler aus der Schwierigkeit, die Transparenz der Blendenkanten abzuschätzen.

Da der Flugweg der Positronen ihrer Gesamtenergie direkt, der mittlere Erzeugungs-<sup>7</sup> und Vielfachstreuwinkel<sup>43</sup> dagegen umgekehrt proportional ist, erhält man am Kristall eine von der Energie unabhängige Höhenverteilung. Der relative Anteil  $f_v$  der in einer 10, 20 bzw. 30  $\mu$  starken Cu-Folie erzeugten Positronen, der nach dieser Verteilung oben und unten auf die Blendenkanten trifft, beträgt:

$$f_1 = 0,05, \quad f_2 = 0,06, \quad f_3 = 0,07. \quad (2)$$

Zur Berechnung der Höhenverluste  $f_v$  wurde die Winkelverteilung, mit der die Positronen erzeugt werden, analog derjenigen der Bremsstrahlung durch die Summe zweier Gauß-Funktionen<sup>44</sup> dargestellt, und der mittlere Erzeugungswinkel Gl. (1) entnommen. Die Winkeldivergenz der Primärelektronen wurde vernachlässigt. Das ist bei den höchsten Positronenenergien nicht mehr zulässig, jedoch rechtfertigen dort die großen Meßfehler keine genauere Rechnung. Die auf dem Umweg über ein  $\gamma$ -Quant erzeugten Positronen haben denselben mittleren Erzeugungswinkel<sup>45</sup>, erleiden aber deshalb etwas geringere Höhenverluste als die direkt erzeugten, weil sie im Mittel einen kürzeren Weg in der Folie zurücklegen und so weniger gestreut werden. Da der Unterschied aber keinen merklichen Einfluß auf die Meßresultate hat, werden im folgenden Abschnitt für alle Positronen vereinfachend die gleichen, oben angegebenen Höhenverluste  $f_v$  vorausgesetzt.

Der Multiplier ist zum Schutz gegen das magnetische Streufeld mit zwei konzentrischen Zylindern aus  $\mu$ -Metall umgeben. Die an der Anode abgenommenen Impulse werden in Rechtecke von 0,8  $\mu$ sec Dauer verwandelt, verstärkt und einem Vielkanaldiskriminator<sup>\*</sup> zugeführt. Dessen eingebaute Torschaltung wird 2  $\mu$ sec nach dem Ende des (2 bis 3  $\mu$ sec langen) Elektronenblitzes geschlossen, so daß die meisten derjenigen Störimpulse, die von den Einfangquanten thermischer Neutronen stammen, zu spät kommen. Die schnellen Photoneutronen, die hauptsächlich in der Nähe des Betatrons entstehen, werden durch 20 cm Paraffin, die Bremsquanten durch 60 bis 80 cm Blei in Höhe des Sollkreises stark geschwächt. Zum Schutz gegen gestreute Quanten ist der Kristall von vier Seiten mit Blei umgeben. Die durch Cerenkov-Strahlung im Lichtleiter erzeugten Störimpulse liegen weit unterhalb der Diskriminatorschwelle.

\* Mark Ia, Sunvic Ltd.

<sup>43</sup> MOLIÈRE, G.: Z. Naturforsch. **3a**, 78 (1948).

<sup>44</sup> LANZL, L. H., u. A. O. HANSON: Phys. Rev. **83**, 959 (1951).

<sup>45</sup> BETHE, H., and W. HEITLER: Proc. Roy. Soc., Lond. A **146**, 83 (1934).



Die Primärelektronen, die die Kupferfolien durchquert haben, verlassen die Meßkammer durch eine  $40\mu$  starke Folie\* und gelangen durch eine weitere einseitig metallisierte Folie\* in das Hochvakuumgefäß, das den Faraday-Becher enthält. Um die Abbildung des Magnetfeldes, die den am Kammereingang kreisförmigen Strahlquerschnitt in einen (beim Faraday-Becher) elliptischen verwandelt, zu korrigieren, wird am Kammerausgang das Randfeld einseitig mit einem Eisenklotz ("shim") geschwächt. Ein weiterer magnetischer Nebenschluß am Kammereingang verhindert, daß die wenigen energieärmeren Elektronen, die im Strahl mitfliegen, zu früh abgelenkt werden und an der Kante der Eingangsöffnung Bremsstrahlung auf den Kristall hin emittieren. Das Austrittsfenster der Kammer ist so groß, daß auch der durch die Vielfachstreuung ( $0,02$  rad in einer  $30\mu$ -Kupferfolie) aufgefächerte Strahl die Kanten nicht merklich trifft und dort keine von der Foliendicke abhängigen Störeffekte verursacht.

Der Faraday-Becher ist im wesentlichen dem von BROWN und TAUFEST<sup>46</sup> beschriebenen nachgebaut. Die in der Eingangsfolie entstehenden Sekundärelektronen werden durch ein auf  $-70$  V liegendes weitmaschiges Drahtgitter vom Auffänger ferngehalten. Die aufgesammelte Ladung wird mit einem kompensierten Elektrometerschreiber\*\* registriert.

#### IV. Messung und Auswertung

Trotz der starken Abschirmung war die Zählrate der Untergrundimpulse immer noch doppelt bis dreimal so groß wie diejenige der aus einer  $10\mu$ -Folie registrierten Positronen. Daher waren bei dem geringen Elektronenstrom ( $5 \cdot 10^{-13}$  Amp) lange Meßzeiten notwendig, um die bei der Subtraktion des Untergrundes anwachsenden relativen statistischen Fehler genügend klein zu machen. Die Foliendicke wurde mit der Fernsteuerung häufig geändert, damit Schwankungen des Untergrundes und der Sekundärvervielfachung des Multipliers möglichst wenig Einfluß auf das Ergebnis hatten. Die elektronische Verstärkung (vor allem des im Vielkanaldiskriminator eingebauten Verstärkers) wurde mit einem an der Anode des Multipliers eingekoppelten Testimpuls oft überprüft.

Da die Ladungsmessung mit dem Faraday-Becher von der Dicke der Kupferfolien abhing (die Vielfachstreuung in einer  $10$ ,  $20$  bzw.  $30\mu$  starken Folie brachte einen Ladungsverlust von  $0,5$ ,  $2,9$  bzw.  $5,4\%$ ), wurden die in einer Meßreihe registrierten Impulszahlen auf konstante

\* Hostaphan, Fa. Kalle, Wiesbaden.

\*\* Fa. Honeywell und Brown Electronics.

<sup>46</sup> BROWN, K.L., u. G.W. TAUFEST: Rev. Sci. Instrum. **27**, 696 (1956).

Aufladung des Kondensators und Einfadenelektrometers\* bezogen, die an die Durchschuß-Ionisationskammer angeschlossen waren. Die Ionisationskammer wurde jeweils während der Messung des Untergrundes, bei der die Folien aus dem Strahl herausgeschwenkt waren, mit dem Faraday-Becher absolut geeicht (Unsicherheit 1,5 %).

Ist  $\Phi(E_0, E_{\text{kin}}) \Delta E$  der Wirkungsquerschnitt, mit dem ein Elektron der kinetischen Energie  $E_0$  ein Positron erzeugt, dessen kinetische Energie zwischen  $E_{\text{kin}} - \frac{\Delta E}{2}$  und  $E_{\text{kin}} + \frac{\Delta E}{2}$  liegt, und ist  $\varrho d_1 = (9,75 \pm 0,05) \text{ mg/cm}^2$  die Flächendichte der verwendeten  $10 \mu$ -Kupferfolie, so erzeugen  $N_e$  Elektronen in einer  $\nu$ -fachen solchen Folie

$$\nu T = N_e \cdot \frac{L}{A} \nu \varrho d_1 \Phi(E_0, E_{\text{kin}}) \Delta E \quad (3)$$

derartige Positronen  $\left(\frac{L}{A} = 9,48 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1} \text{ für Cu}\right)$ . Die Zahl  $\frac{\nu^2}{2} P$  der Positronen, die auf dem Umweg über Bremsquanten in das gleiche Energieintervall emittiert werden, beträgt dagegen:

$$\frac{\nu^2}{2} P = N_e \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{L}{A} \varrho \nu d_1\right)^2 \Delta E \int_{E_{\text{kin}} + 2 m_0 c^2}^{E_0} \varphi(E_0, k) \psi(k, E_{\text{kin}}) dk. \quad (4)$$

Dabei sind  $\varphi$  und  $\psi$  die Wirkungsquerschnitte für Bremsstrahlung und Paarbildung<sup>45</sup>. Als Bezugswert für die unten angegebenen Meßwerte wird  $N_e = 4,30 \cdot 10^9$  genommen.

Da der Bruchteil  $f_\nu$  der Positronen den Kristall nicht erreicht, erhält man als Zahl  $Z_\nu$  der registrierten [und auf Zählverluste ( $\leq 3\%$ ) korrigierten] Impulse:

$$Z_\nu = Z_0 + (1 - f_\nu) \left\{ \nu(T + T') + \frac{\nu^2}{2} (P + P') \right\}. \quad (5)$$

$Z_0$  ist dabei die Anzahl der Untergrundimpulse, die von der Dicke der Folien unabhängig ist,  $T'$  die linear und  $P'$  die quadratisch anwachsende. ( $f_\nu T'$  und  $f_\nu P'$  können vernachlässigt werden.) Statt der quadratischen Abhängigkeit (5) der  $Z_\nu$  wertet man einfacher die lineare (6) aus,

$$\zeta_\nu = T + T' + (\nu - \frac{1}{2}) (P + P') \quad (6)$$

der die nach (7) gebildeten Differenzen  $\zeta_\nu$  genügen:

$$\zeta_\nu = \frac{Z_\nu - Z_0}{1 - f_\nu} - \frac{Z_{\nu-1} - Z_0}{1 - f_{\nu-1}}. \quad (7)$$

Diese Differenzen  $\zeta_\nu$  sind in Fig. 2 für fünf verschiedene Positronenenergien über der reduzierten Foliendicke  $\nu$  aufgetragen. Der Schnittpunkt der durch sie gelegten Ausgleichsgeraden und der Senkrechten

\* Fa. Professor Dr. MAX TH. EDELMANN u. Sohn, München.

$\nu = \frac{1}{2}$  gibt nach Gl. (6) ( $T + T'$ ). Entgegen dem ursprünglichen Ziel der Arbeit, die Ausgleichsgeraden aus den Meßpunkten allein zu bestimmen, wurde die Steigung  $P$  der eingezeichneten Geraden nach Gl. (4) der Theorie der Bremsstrahlung und Paarbildung entnommen ( $P' = 0$ , s. unten). Die Streuung der Meßwerte ist mit der Statistik verträglich. Verschieden ausgeführte  $\chi^2$ -Tests für den Betrag der Abweichung aller 15 Punkte von den Geraden ergaben nämlich eine Wahrscheinlichkeit zwischen 10 und 20%<sup>47</sup>. Die Richtung der Abweichungen deutet allerdings auf eine weniger häufige indirekte Paarbildung  $P$ . Ein Meß- oder Rechenfehler, der diese Unstimmigkeit erklären könnte, wurde nicht gefunden.

Den größten Beitrag zu  $T'$  geben die Positronen, die durch außen entstandene Quanten in den Folien erzeugt werden. Dieser Effekt wurde mit einer Folie untersucht, aus der ein Loch von der Größe des Strahlquerschnitts herausgeschnitten war. Unter der naheliegenden Annahme, daß die „äußere“ Quantenstromdichte im Elektronenstrahl nicht wesentlich höher als auf der übrigen Folie war, ergab sich für die relative Korrektur der Wert

$$\frac{T'}{T} = (3,8 \pm 4,4) \cdot 10^{-2}. \quad (8)$$

Als weitere Störeffekte, die linear von der Foliendicke abhängen, wurden abgeschätzt: Die direkte Neutronenproduktion durch Elektronen in den Folien, diejenige in der Kammerwand durch Bremsquanten, die in den Folien entstanden waren, und schließlich die Bremsquantenemission (unter  $90^\circ$ ) aus den Folien. Alle drei ergeben zusammen

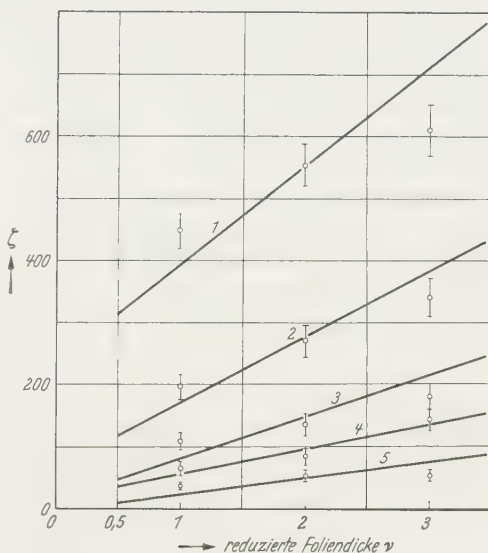


Fig. 2. Dickenabhängigkeit der Zählraten. Da die Erzeugungsraten der Positronen einen linear und einen quadratisch von der Foliendicke abhängigen Anteil enthalten, zeigen die Differenzen  $\zeta$  dieser Erzeugungsraten einen konstanten und einen linear anwachsenden Teil. Letzterer, die indirekte Paarbildung, wurde für die eingezeichneten Ausgleichsgeraden der Bethe-Heitlerschen Theorie<sup>48</sup> entnommen. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit  $\nu = 1/2$  lieferte die direkte Paarbildung. Die Meßreihen 1 bis 5 wurden bei Positronenenergien von 7,0; 10,1; 13,2; 16,3 und 19,4 MeV gewonnen

<sup>47</sup> FISHER, R.A.: Statistical Methods for Research Workers, Edinburgh: Oliver and Boyd 1956.

weniger als  $T/100$ . Ebenfalls zu vernachlässigen ist der Hauptbeitrag von  $P'$ , die indirekte Neutronenproduktion in den Folien. Zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts  $\Phi$  wurde deshalb  $P' = 0$  gesetzt und  $T'$  (einschließlich Fehler) Gl. (8) entnommen.

Bei  $E_{\text{kin}} = 22,6$  MeV wurde wegen der geringen Zählraten nur  $\xi_1$  gemessen und daraus direkt  $T$  bestimmt. Zu den statistischen Fehlern der  $\xi_v$ , die sich entsprechend Gl. (7) aus denjenigen der  $Z_v$  berechnen, wurde quadratisch ein weiterer Fehler von  $0,04\xi_v$  addiert, der die Unsicherheit berücksichtigt, mit der sich die Impulshöhenverteilung abschneiden ließ. Die so gewonnenen Gesamtfehler der  $\xi_v$  bestimmten die statistischen Gewichte, mit denen sie in die Berechnung der  $T$  eingehen, und damit nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz die Fehler der  $T$ . Die Unsicherheit des berechneten  $P$  wurde dabei zu 5% angenommen. Ein Maß für die Streuung der Meßpunkte um die Ausgleichsgeraden ist in den Fehlern der Ergebnisse nicht enthalten.

Zur experimentellen Prüfung der berechneten Höhenverluste  $f_v$  wurde bei der kleinsten Positronenenergie ( $E_{\text{kin}} = 7,0$  MeV) der Zählkristall mit der Blende um 15 mm einmal nach oben und einmal nach unten versetzt. Die Summe der dabei aus einer 10  $\mu$ -Folie nachgewiesenen Positronen betrug (bezogen auf  $N_e$  Elektronen, s. oben)

$$Z_1^+ - Z_0^+ = 454 \pm 21. \quad (9)$$

Damit zu vergleichen ist die bei normaler Zählerstellung gewonnene und mit dem Höhenverlust  $f_1$  korrigierte Positronenzahl  $\xi_1$ . Sie beträgt

$$\xi_1 = 447 \pm 22, \quad (10)$$

wenn man den mittleren Erzeugungswinkel nach Gl. (1), und

$$\tilde{\xi}_1 = 481 \pm 24, \quad (10a)$$

wenn man ihn doppelt so groß annimmt.

## V. Ergebnisse und Diskussion

In Fig. 3 ist der Wirkungsquerschnitt  $\Phi$  der direkten Paarbildung (durch 31,5 MeV-Elektronen in Kupfer) über der Positronenenergie logarithmisch aufgetragen. Die Bhabhasche Theorie<sup>7</sup> liefert für diesen Wirkungsquerschnitt die Kurve 1, die Murotasche<sup>39</sup> irgend eine Kurve, die zwischen  $2a$  und  $2b$  liegt, bei Berücksichtigung des Austauscheffektes möglicherweise noch tiefer.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Meßpunkte liegen etwa um einen Faktor drei unterhalb der Bhabhaschen Kurve. Diese Abweichung läßt sich kaum durch einen systematischen Meßfehler erklären. Es ist daher anzunehmen, daß die Bhabhasche Theorie im Gebiet relativ großer Energieübertragungen versagt. Über den totalen Wirkungsquerschnitt

läßt sich dagegen nichts aussagen, da er überwiegend durch kleinere Energieübertragungen zustande kommt. Die Murotasche Theorie erklärt die Meßergebnisse dann, wenn man eine stark destruktive Interferenz (Kurve 2b) oder einen großen Austauscheffekt annimmt.

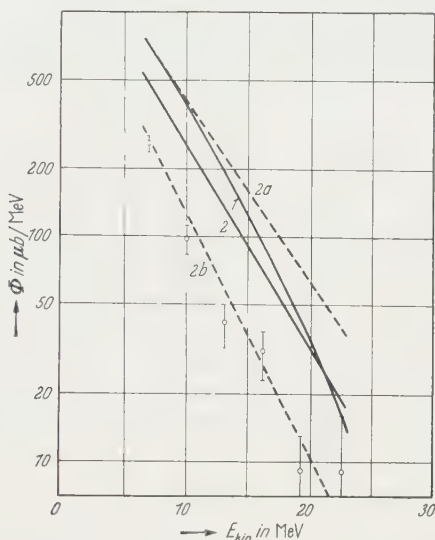


Fig. 3. Wirkungsquerschnitt der direkten Paarbildung. Kurve 1 gibt das aus der Bhabhaschen Theorie<sup>7</sup> gewonnene Positronenspektrum. Der Hauptbeitrag zu dem Murotaschen Wirkungsquerschnitt<sup>39</sup> ist durch Kurve 2 dargestellt. 2a und 2b sind die Grenzen, bis zu denen ein nicht berechnetes Interferenzglied das Spektrum 2 verändern kann

Die nur ungenau gemessene Winkelverteilung der Positronen ist nach Gl. (9) und (10) mit einem mittleren Erzeugungswinkel  $\bar{\vartheta} = \frac{m_0 c^2}{E_{\text{kin}} + m_0 c^2}$  verträglich.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde am 32 MeV-Betatron des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt, ein großer Teil der Auswertung im Max-Planck-Institut in Mainz. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. CHR. GERTHSEN, bin ich für viele Anregungen, die auch dieser nach seinem Tode begonnenen Arbeit zugute kamen, zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. K. OTT danke ich für den Hinweis auf dieses Thema, Herrn Prof. Dr. E. HUSTER und Herrn Dozent Dr. G. LAUKIEN für das fördernde Interesse, das sie der Arbeit entgegenbrachten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für materielle Unterstützung. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. B. ZIEGLER für viele wertvolle Beratung und tatkräftige Hilfe.



Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule München

## Ausmessung einiger weicher Gamma-Linien beim Neutroneneinfang in Europium mit einem Kristallspektrometer

Von

OTTO SCHULT

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. Januar 1960)

Ein Röntgenstrahl-Spektrometer mit gebogenem Kristall in DuMond-Anordnung wird beschrieben. Das Gerät dient am Reaktor der Messung von Einfang-Gamma-Strahlen zwischen 30 und 300 keV. Der zu einem Krümmungsradius von 465 cm gebogene Quarz-Kristall hat eine Öffnung von  $1,2 \times 2 \text{ cm}^2$  und ist senkrecht zur (101)-Ebene geschnitten. Die Untersuchung der Lichtstärke ergibt, daß der Kristall sich bei starken Reflexen nahezu wie ein idealer Kristall, bei schwachen Reflexen aber wie ein ideal imperfekter Mosaikkristall verhält.

Beim Neutroneneinfang in Europium werden außer 7 Röntgen-Linien folgende starke Gamma-Linien beobachtet:

$89,851 \pm 0,004 \text{ keV}$ ;  $77,259 \pm 0,004 \text{ keV}$ ;  $73,427 \pm 0,0035 \text{ keV}$ ;  
 $72,520 \pm 0,0035 \text{ keV}$ ;  $71,032 \pm 0,0035 \text{ keV}$ ;  $68,171 \pm 0,0035 \text{ keV}$ ;  
 $52,871 \pm 0,0025 \text{ keV}$ ;  $51,977 \pm 0,0025 \text{ keV}$ ;  $46,1517 \pm 0,002 \text{ keV}$   
und  $32,6346 \pm 0,0015 \text{ keV}$ .

Die vorliegende Untersuchung betrifft die genaue Vermessung weicher Gamma-Linien beim Neutroneneinfang. Zwar kann damit nur ein kleiner Teil des gesamten Einfang-Gamma-Spektrums erfaßt werden; man wird jedoch erwarten, daß die meisten weichen  $\gamma$ -Linien Übergängen zwischen niederen Anregungszuständen des Endkerns entsprechen, und außerdem werden beim Neutroneneinfang durch  $\gamma$ -Kaskaden wohl alle tiefen Anregungszustände des Endkerns erreicht, was etwa beim  $\beta$ -Zerfall und bei der Coulomb-Anregung nicht der Fall ist. Bei der großen mit dem Kristallspektrometer<sup>1-5</sup> erreichbaren Genauigkeit wird es oft möglich sein, aus der Anwendung des Kombinationsprinzips gültige Aussagen über das Termschema zu erhalten, besonders wenn man dazu, was für später geplant ist, noch die Intensitäten

<sup>1</sup> DuMOND, J. W. M.: Rev. Sci. Instr. **18**, 626 (1947).

<sup>2</sup> SANDSTRÖM, A.: Handbuch der Physik, Bd. XXX (1957).

<sup>3</sup> KNOWLES, J. W., G. MANNING, G. A. BARTHOLOMEV and P. J. CAMPION: Phys. Rev. **114**, 1065 (1959).

<sup>4</sup> SIEGBAHN, K.: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy (1955).

<sup>5</sup> PEISER, H. S., H. P. ROOKSBY and A. J. C. WILSON: X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials. (1955).

der  $\gamma$ -Linien und der Elektronen aus innerer Umwandlung bestimmt. Eine große Klasse von Kernen, besonders  $uu$ -Kerne, können außer durch Neutroneneinfang nur durch  $(d, p)$ -Prozesse erhalten werden. Hier dürften die Messungen weicher Neutroneneinfang-Gammas mit ihrer großen Genauigkeit die an anderer Stelle<sup>6</sup> begonnenen Energiemessungen an  $(d, p)$ -Protonen, welche direkt Termenergien liefern, vorteilhaft ergänzen. Auch die Deutung der Messungen von weichen Neutroneneinfangstrahlen mit Szintillationszählern<sup>7,8</sup> und Koinzidenzmethoden<sup>9</sup> wird durch das Vorliegen genauer Energiewerte sehr erleichtert.

### I. Die Methode

Für die Untersuchung wurde ein Spektrometer mit gebogenem Kristall gebaut. Es ist in der Anordnung ähnlich dem von HAMERMESCH u. a. beschrieben<sup>10</sup>, aber einfacher im Aufbau, mit kleinerem Kristall und mit einem Kollimator, der die Untersuchung höherer  $\gamma$ -Energien (zur Zeit etwa 300 keV in erster Ordnung) nicht zuläßt. Die prinzipielle Anordnung zeigt Fig. 1.

Eine wenig ausgedehnte Quelle  $A$ , die sich unmittelbar am Reaktor befindet, liegt auf dem Fokalkreis  $K$  (Durchmesser  $l=465$  cm) des auf den Radius  $l$  gebogenen Kristalls. Nach der Braggschen Reflexion geht vom Kristall ein scheinbar von  $B$  kommendes Bündel gebeugter Strahlen aus, das im Nachweisgerät  $N$  gemessen wird, wobei der Kollimator zwischen Kristall und Nachweisgerät die direkten ungebrochenen Strahlen von  $N$  abhält.

Zur Aufnahme eines Spektrums wird bei fester Quelle der Kristall um genau meßbare Winkel gedreht und der Kollimator um den doppelten Winkel nachgestellt, so daß er die reflektierte Strahlung durchtreten läßt.

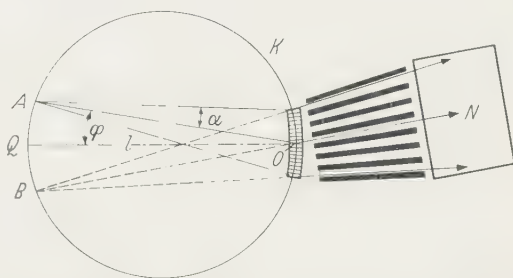


Fig. 1. Verlauf des Strahlenbündels vom Quellpunkt  $A$  durch den Kristall zum Nachweisgerät  $N$ . Die Kristallplatte ist zylindrisch gekrümmt, so daß sich die Netzebenen in  $Q$  schneiden

<sup>6</sup> GREEN, J. W., A. J. SMITH, W. W. BUECHNER and M. MAZARI: Phys. Rev. **108**, 841 (1957).

<sup>7</sup> DRAPER, J. E.: Phys. Rev. **114**, 268 (1959).

<sup>8</sup> SKLIAREVSKII, V. V., E. P. STEPANOV u. B. A. OBINIAKOV: Atomnaya Energia **4**, 22 (1958).

<sup>9</sup> SEGEL, R. E.: Phys. Rev. **111**, 1621 (1958).

<sup>10</sup> ROSE, D., H. OSTRANDER and B. HAMERMESCH: Rev. Sci. Instr. **28**, 233 (1957).

Nachfolgend wird der Strahlengang von der Quelle zum Nachweisgerät näher diskutiert. Daraus ergeben sich die Dimensionen der Strahlenquelle, der Einfluß einer Verschiebung der Quelle in Richtung  $AO$  (vgl. Fig. 1) auf die Linienbreite und andere Faktoren, die die Meßgenauigkeit bestimmen. Wenn auf Grund dieser Überlegungen alle Dimensionen der Anordnung festgelegt sind, läßt sich eine Verteilungsfunktion  $w(\varepsilon)$  angeben, wo  $\varepsilon$  folgendermaßen definiert ist: der Strahl von der Quellenmitte  $A$  auf dem Fokalkreis  $K$  trifft unter dem Winkel  $\varphi$  auf die Netzebenen der Kristallmitte  $O$ , die auch auf dem Fokalkreis liegt. Ein Strahl von irgendeinem Punkt der Quelle zu einem beliebig vorgegebenen Punkt des Kristalls trifft dann dort unter dem Winkel  $\varphi + \varepsilon$  auf die Netzebenen.

Die Linienform und das Reflexionsvermögen  $T$  der Kristallplatte hängt außer von  $w(\varepsilon)$  noch von den Eigenschaften des Kristalls ab, die durch das „diffraction pattern“  $r(\varphi^*)$  beschrieben werden. Gelangen monochromatische ebene Wellen auf einen Kristall, wobei die Wellennormale mit der Netzebene den Winkel  $\varphi^*$  bildet, so ist das Verhältnis der Leistung  $I$  des reflektierten Bündels zur Leistung  $I_0$  des einfallenden Bündels abhängig von  $\varphi^*$

$$I/I_0 = r(\varphi^*) \quad (1)$$

$r(\varphi^*)$  heißt „diffraction pattern“. Es hängt unter anderem ab von der betreffenden Netzebene und der Wellenlänge der reflektierten Strahlung (vgl. W. ZACHARIASEN<sup>11</sup>).

Schließlich kann die Linienform noch durch die Tatsache beeinflusst werden, daß die Quellenstrahlung nicht monochromatisch ist, sondern (etwa bei Röntgenstrahlen) eine Spektralverteilung hat, der eine Verteilungsfunktion  $f(\varphi')$  der Bragg'schen Winkel  $\varphi'$  entspricht (vgl. D. LIND<sup>12</sup>):

$$f(\varphi') = (\Delta/2\pi) ((\varphi' - \varphi)^2 + (\Delta/2)^2)^{-1}. \quad (2)$$

$\varphi$  ist der Bragg'sche Winkel für die Mitte der Verteilungsfunktion  $f(\varphi')$ .

Die tatsächlich zu beobachtende Linienform entsteht durch Faltung der Funktionen  $w(\varepsilon)$ ,  $r(\varphi^*)$ , einer Verteilungsfunktion  $F(\varepsilon')$ , die die unvollkommene Krümmung des Kristalls beschreibt, und gegebenenfalls  $f(\varphi')$ .

Während  $w(\varepsilon)$  und damit auch die Linienform und das Reflexionsvermögen  $T$  im Linienmaximum sehr stark abhängen von den Quelldimensionen, ist das integrale Reflexionsvermögen  $R_\varphi$  praktisch unabhängig von der Quellengröße

$$R_\varphi = \int_{\varphi^*} r(\varphi^*) d\varphi^*. \quad (3)$$

<sup>11</sup> ZACHARIASEN, W.: Theory of X-Ray Diffraction in Crystals (1946).

<sup>12</sup> LIND, D.A.: Thesis, California Institut of Technology. Pasadena California (1948).

Da  $R_\varphi$  nur vom Kristall abhängt, lassen sich die absoluten Intensitäten am besten aus den für verschiedene Linien  $i$  gemessenen Größen  $R_{\varphi_i}$  ermitteln.

Für das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist die Linienform und damit  $w(\varepsilon)$  von Bedeutung. Deshalb sollen im folgenden zunächst die geometrischen Beziehungen im Spektrometer und die Funktion  $w(\varepsilon)$  besprochen werden.

In der Praxis ist der Öffnungswinkel  $2\alpha_0$  klein (vgl. Fig. 1). Die Kristalldicke  $D$  und die Höhe  $2h_0$  der Kristallöffnung sind ebenfalls klein gegen die Fokallänge  $l$ . Es gilt für experimentell sinnvolle Anordnungen etwa:

$$\begin{aligned}\varphi &< 30^\circ \\ \alpha_0 &< 1,5^\circ \\ h_0 &< 0,02l \\ D &< 0,001l.\end{aligned}$$

Die Quelle ist ebenfalls klein gegen die Fokallänge. Es sei  $2y_0$  die Quellentiefe in Richtung  $AO$ ,  $2x_0$  ihre Breite senkrecht zur Richtung  $AO$  und  $2H_0$  ihre Höhe senkrecht zur Zeichenebene (in Fig. 1).

Der beliebig angenommene strahlende Quellenpunkt hat die Koordinaten  $x, y, H$  mit  $-x_0 \leq x \leq x_0$ ,  $-y_0 \leq y \leq y_0$ ,  $-H_0 \leq H \leq H_0$ . Der willkürlich gewählte Punkt des Kristalls wird beschrieben durch  $\alpha, h, D'$  mit  $-\alpha_0 \leq \alpha \leq \alpha_0$ ,  $-h_0 \leq h \leq h_0$  und  $-D/2 \leq D' \leq D/2$ .  $\varepsilon$  hängt dann ab von den Parametern  $x, y, H, \alpha, h, D'$  und  $\varphi$  und ergibt sich näherungsweise zu:

$$\varepsilon = (\alpha y + x)/l \cos(\alpha + \varphi) - \alpha^2 \sin \varphi / 2 \cos(\alpha + \varphi) - \left. \begin{aligned} & - (h - H)^2 \operatorname{tg} \varphi / 2 \cdot l^2 \cos^2(\alpha + \varphi). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Wie aus der Beziehung (4) ersichtlich ist, hängt  $\varepsilon$  nicht ab von der Kristalldicke  $D$ . Verfolgt man einen vom Punkt  $A$  ausgehenden Strahl auf seinem Weg durch den Kristall, so ergibt die Rechnung, daß der Strahl an der konkaven Seite des Kristalls etwas steiler gegen die Netzebene läuft und an der konvexen Seite etwas flacher auf die Netzebene trifft als in der Kristallmitte. Nimmt man nun an, daß der Kristall elastisch gebogen ist, so ist die Gitterkonstante an der konkaven Seite kleiner und an der konvexen Seite größer, als in der neutralen Zone. Da sich die Änderung der Gitterkonstante  $d$  und die des Bragg'schen Winkels  $\varphi$  genau kompensieren, ist die Kristalldicke ohne Einfluß auf  $\varepsilon$  (vgl. CAUCHOIS<sup>13</sup>).

Der erste Term der Näherung (4) beschreibt den Einfluß der Quellenbreite  $x$  und den der Quellentiefe  $y$ , die wegen des Faktors  $\alpha$  wesentlich

<sup>13</sup> CAUCHOIS, Y.: J. Phys. Radium **3**, 320 (1932).

weniger zu  $\varepsilon$  beiträgt, als die Quellenbreite. Der zweite Term ist darauf zurückzuführen, daß der Kristall nach JOHANN<sup>14</sup> als planparallele Platte nur auf den Krümmungsradius  $l$  gebogen und nicht nach JOHANSSON<sup>15</sup> zuerst auf den Radius  $l$  zylindrisch geschliffen und dann so gebogen ist, daß die geschliffene Kristallplatte den Krümmungsradius  $l/2$  hat. Der dritte Term wird dadurch bedingt, daß die von der Quelle ausgehenden Strahlen schräg zur Zeichenebene in Fig. 1 verlaufen.

Aus (4) folgt ferner, daß nur der erste Term sich symmetrisch auf die  $\varepsilon$ -Werte auswirkt, während die beiden andern Subtrahenden eine Unsymmetrie bewirken. Wir kommen darauf noch ausführlicher zurück.

Die Verteilungsfunktion  $w(\varepsilon)$  ergibt sich aus der Funktion  $w(\delta) = w(\varepsilon \cdot \cos \varphi)$ , wobei  $\delta$  einen von  $\varphi$  unabhängigen Term  $(\alpha y + x)/l$  und zwei von  $\varphi$  abhängige Subtrahenden  $(\alpha^2 \sin \varphi)/2$  und  $(h - H)^2 \operatorname{tg} \varphi / 2l^2 \cos \varphi$  enthält, wenn wir  $\cos(\alpha + \varphi)$  durch  $\cos \varphi$  annähern.  $w(\delta)$  berechnen wir durch Falten der Verteilungsfunktionen  $w(\delta)_{\alpha, y}$ ,  $w(\delta)_x$ ,  $w(\delta, \varphi)_\alpha$  und  $w(\delta, \varphi)_{h, H}$ . Diese Verteilungsfunktionen lassen sich aufstellen, indem man zu jedem möglichen Wert  $\delta^*$  die Größe  $dB$  des Bereichs  $B$  in  $\alpha$ ,  $y$ , in  $x$ , in  $\alpha$  oder in  $h$ ,  $H$  sucht, in dem  $\delta^* \leq \delta \leq \delta^* + d\delta^*$  ist. Dann wird

$$w(\delta^*) = dB/d\delta^*. \quad (5)$$

Der Bereich  $B$  ist dabei durch die Werte  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $H_0$ ,  $\alpha_0$ ,  $h_0$  begrenzt.

Für den bei unserem Spektrometer vorliegenden Fall ist:

$$\begin{aligned} \varphi \leq 15^\circ; \quad \alpha_0 &= 2,15 \cdot 10^{-3}; \quad h_0 = H_0 = 6 \text{ mm}; \quad x_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}; \\ y_0 &= 0,5 \text{ mm}; \quad D = 3 \text{ mm}; \quad h_0/l = 1,29 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Mit diesen Daten ergeben sich die in Fig. 2 dargestellten Verteilungsfunktionen für den Reflexionswinkel am gebogenen Kristall.

Die aus dem ersten Term der Gl. (4) folgenden Verteilungsfunktionen sind wie bereits angedeutet, symmetrisch zu  $\delta = 0$ . Dies zeigt die Fig. 2 in den Bildern a und b. Die beiden Subtrahenden in Gl. (4) führen auf die Funktionen  $w(\delta, \varphi)_{h, H}$  und  $w(\delta, \varphi)_\alpha$ , welche für  $\delta > 0$  stets gleich 0 sind, für  $\delta < 0$  aber in den angegebenen Bereichen von 0 verschieden sind. Die Unsymmetrie dieser Funktionen ist auch aus den Bildern c und d der Fig. 2 ersichtlich.

Faltung der Funktionen  $w(\delta, \varphi)_{h, H}$  und  $w(\delta, \varphi)_\alpha$  liefert die in Fig. 3 Bild a dargestellte Funktion  $w(\delta, \varphi)_{\alpha, h, H}$ . Die Faltung von  $w(\delta)_{\alpha, y}$  mit  $w(\delta)_x$  rundet die Ecken von  $w(\delta)_x$  ab;  $w(\delta)_{x, \alpha, y}$  ist aber nur unbedeutend von  $w(\delta)_x$  verschieden. Das Bild b der Fig. 3 zeigt die Funktion  $w(\delta)_{x, \alpha, y, h, H}$ , welche sich durch Faltung von  $w(\delta)_{x, \alpha, y}$  und

<sup>14</sup> JOHANN, H.: Z. Phys. **69**, 185 (1931).

<sup>15</sup> JOHANSSON, T.: Z. Phys. **82**, 507 (1933).



$w(\delta, \varphi)_{\alpha, h, H}$  für  $\varphi = 15^\circ$  ergibt. Die Unsymmetrie von  $w(\delta, \varphi)_{\alpha, h, H}$  verschiebt die Mitte von  $w(\delta)_{x, \alpha, y, h, H}$  um etwa  $0,08''$ . Daß diese Verschiebung hier klein ist, beruht auf der Tatsache, daß  $\alpha_0, h_0/l$  und  $H_0/l$  klein sind. Bei Verwendung eines großen Kristalls kann bei kleiner Fokallänge die Verschiebung bei großen Winkeln  $\varphi$  Fehler in der Wellen-

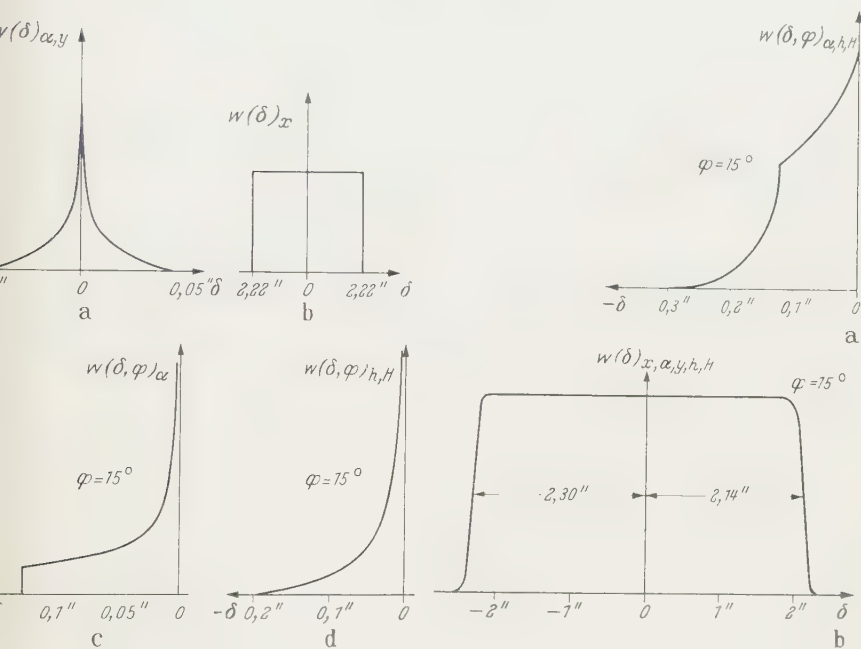


Fig. 2 a - d

Fig. 3 a u. b

Fig. 2 a - d. Verteilungsfunktionen für den Reflexionswinkel am gebogenen Kristall.  $w(\delta)_x$  beschreibt die Quellenbreite,  $w(\delta)_{\alpha, y}$  gibt die Verteilung wieder, die auf die endliche Quellentiefe zurückzuführen ist.  $w(\delta, \varphi)_{h, H}$  gibt für  $\varphi = 15^\circ$  den Einfluß schräg zur Fokalkreisebene verlaufender Strahlen, während  $w(\delta, \varphi)_\alpha$  bei  $\varphi = 15^\circ$  darauf beruht, daß die Kristallplatte als planparallele Platte gebogen ist, jedoch nicht zylindrisch geschliffen ist, was bei exakter Fokussierung nötig ist

Fig. 3 a u. b. Verteilungsfunktion  $w(\delta, \varphi)_{\alpha, h, H}$  und Gesamtverteilungsfunktion  $w(\delta)_{x, \alpha, y, h, H}$  wobei  $w(\delta) = w(\varepsilon \cdot \cos \varphi)$ .  $w(\varepsilon)$  gibt die Verteilung des Winkels an unter denen Strahlen von der Quelle auf die Netzebenen des Kristalls treffen

längenmessung verursachen. Aus Gl. (4) folgt jedoch, daß die Verschiebung in erster Näherung proportional ist zu  $\sin \varphi$ . Sie wirkt sich deshalb nahezu wie eine Änderung der Gitterkonstante aus.

Wenn die Quelle unverschiebbar im Strahlrohr sitzt, ist die Bedingung, daß  $|y| \leq 0,5$  mm sein soll, nicht mehr für alle Winkel  $\varphi$  erfüllt.

Es gilt vielmehr  $l(1 - \cos \varphi) - 0,5 \text{ mm} \leq y \leq l(1 - \cos \varphi) + 0,5 \text{ mm}$ , denn der Abstand zwischen Quelle und Kristall bleibt konstant  $= l$ , anstatt sich auf  $l \cos \varphi$  in Abhängigkeit von  $\varphi$  zu verkürzen. Somit entsteht ein Defokussierungsfehler in  $y$  von der Größe  $y^* = l(1 - \cos \varphi)$ .

Die Funktion  $w(\delta)_{\alpha,y}$  geht dann über in die Funktion  $w(\delta)_{\alpha,y,y^*}$ , welche auch symmetrisch ist zu  $\delta = 0$ , so daß bei der Bestimmung der Linienmitte keine zusätzlichen Fehler in der Winkelmessung auftreten, wenn die Quelle nicht genau auf dem Fokalkreis liegt.

Während aber  $w(\delta)_{\alpha,y}$  bei der Faltung mit  $w(\delta)_x$  diese Funktion nur wenig verändert,  $w(\delta)_{x,\alpha,y}$  also praktisch durch  $w(\delta)_x$  ersetzt werden kann, ist der Einfluß von  $w(\delta)_{\alpha,y,y^*}$  auf  $w(\delta)_{x,\alpha,y,y^*}$  erheblich, besonders bei großen Winkeln  $\varphi$ , wo die Halbwertsbreite  $t^*$  von  $w(\delta)_{\alpha,y,y^*}$  größer ist, als die Halbwertsbreite  $t_x$  von  $w(\delta)_x$ . Die Halbwertsbreite  $t$  von  $w(\delta)_{x,\alpha,y,y^*}$  ist näherungsweise gleich dem größeren der Werte  $t^*$  und  $t_x$  und ist für verschiedene Strahlung und verschiedene Ordnungen  $n$  der Reflexe dieser Strahlung in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1. *Abgeschätzte Halbwertsbreiten  $t$  der Funktion, welche die Verteilung der Winkel beschreibt, unter denen die von einer unverschiebbaren Strahlenquelle ausgehenden Quanten auf die Netzebenen des Kristalls treffen.  $n$  ist die Ordnung des Reflexes der angegebenen Strahlung*

Strahlung $n =$	1	2	3	4	5	6	7	8
$K_{\alpha}$ Eu. . .	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$				
90 keV $\gamma$ . .	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
122 keV $\gamma$ .	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$				

Die Form von  $w(\delta)_{x,\alpha,y,y^*}$  ist nahezu gleich der von  $w(\delta)_x$ , wenn  $\varphi$  klein ist gegenüber  $4^\circ$ . Mit zunehmendem  $\varphi$  werden bei praktisch konstanter Halbwertsbreite die Flanken von  $w(\delta)_{x,\alpha,y,y^*}$  flacher, bis bei  $\varphi \approx 6^\circ$  eine Funktion resultiert, die ungefähr die Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks hat. Für  $\varphi > 6^\circ$  nimmt die Halbwertsbreite von  $w(\delta)_{x,\alpha,y,y^*}$  zu.  $w(\delta)_{x,\alpha,y,y^*}$  hat dann etwa eine Trapezform mit Flanken, die sich je über einen Winkelbereich von rund  $4,5''$  erstrecken.

Die Anordnung der Quelle gegenüber dem Kristall wird röntgenoptisch durch die Funktion  $w(\varepsilon)$  beschrieben, wobei  $\varepsilon$  nun auch von  $y^*$  abhängt.  $w(\varepsilon)$  unterscheidet sich nur unbedeutend von  $w(\delta)_{x,\alpha,y,y^*,h,H}$ . Diese Verteilungsfunktion wird zur Berechnung des Reflexionsvermögens  $T$  durch eine Rechtecksfunktion  $f(\varepsilon)$  mit der Halbwertsbreite  $t$  angenähert (vgl. D. LIND<sup>12</sup>)

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1/t & \text{in } -t/2 \leq 0 \leq t/2 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (6)$$

Wegen der unvollkommenen Krümmung des Kristalls entsteht eine durch  $F(\varepsilon')$  beschriebene Defokussierung. Im theoretischen Fall idealer Krümmung hat diese Funktion  $F(\varepsilon')$  den Charakter einer  $\delta$ -Funktion.  $F(\varepsilon')$  läßt sich experimentell schwer bestimmen. Eine Aufteilung des

Kristalls in viele kleine Bereiche und die Bestimmung des Focus jedes einzelnen dieser Bereiche ist eine sehr langwierige Aufgabe. Man nimmt daher der Einfachheit halber an,  $F(\varepsilon')$  sei auch eine Rechtecksfunktion der Gestalt:

$$F(\varepsilon') = \begin{cases} 1/w & \text{in } -w/2 \leq 0 \leq w/2 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (7)$$

Für das „diffraction pattern“ rechnen wir nach D. LIND<sup>12</sup> mit

$$r(\varphi^*) = r(\varphi + \varepsilon) = a_0((2\varepsilon/\beta)^2 + 1)^{-1} \quad (8)$$

da es im Laue-Fall naheliegt, eine symmetrische Fensterkurve zu betrachten und wir in Transmission spektroskopieren.  $\beta$  ist die Halbwertsbreite dieser Fensterkurve (für die Größe von  $\beta$  vgl. W. ZACHARIASEN<sup>11</sup>),  $\varphi$  der Bragg'sche Winkel im Maximum.

Die Faltung von  $f(\varepsilon)$ ,  $F(\varepsilon')$ ,  $r(\varphi^*)$  und gegebenenfalls  $f(\varphi')$  (vgl. Gl. (2)) führt auf eine Funktion  $T(\varepsilon)$ , die in erster Näherung die Linienform beschreibt und für  $\varepsilon = 0$  das Reflexionsvermögen  $T$  ergibt (vgl. D. LIND<sup>12</sup>)

$$T_{(\varepsilon=0)} = \frac{R_{\varphi}}{\pi w t} (\beta + \Delta) \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{(w-t)^2 + (\beta + \Delta)^2}{(w+t)^2 + (\beta + \Delta)^2} + \right. \\ \left. + \frac{w+t}{\beta + \Delta} \arctg \frac{w+t}{\beta + \Delta} - \frac{w-t}{\beta + \Delta} \arctg \frac{w-t}{\beta + \Delta} \right\} \quad (9)$$

Nach der Herleitung aus den normierten Funktionen  $f(\varepsilon)$ ,  $F(\varepsilon')$  und  $f(\varphi')$  und aus der von den Kristalleigenschaften, der Wellenlänge der Strahlung und dem Bragg'schen Winkel abhängigen nicht normierten Funktion  $r(\varphi^*)$  bedeutet  $T_{(\varepsilon=0)}$  den Anteil der Quanten, der im Maximum des betrachteten Reflexes gezählt wird, wenn das Zählgerät alle Quanten erfaßt. Der Einfluß des Zählers läßt sich ausschalten, wenn man die Zählrate  $Z$  im Reflexionsmaximum bestimmt, daraufhin den Kristall mit dem Nachweisgerät so dreht, daß der Punkt  $B$  (vgl. Fig. 1) mit dem Punkt  $Q$  zusammenfällt und, wenn man dann die Intensität  $Z_0$  des direkten Strahls mißt.  $T_{(\varepsilon=0)}$  ist gleich dem Quotienten aus  $Z$  und  $Z_0$ . Selbstverständlich muß bei der Bestimmung von  $Z_0$  berücksichtigt werden, daß die Quelle im allgemeinen Quanten verschiedener Energien emittiert.

Aus den Lagen<sup>16, 17</sup> der Atome in der Elementarzelle des  $\alpha$ -Quarz, den Kanten<sup>16</sup> der Zelle, dem Wert der Gitterkonstante<sup>18</sup>  $d_{10\bar{1}} = 3,3363 \text{ kX\AA}$  und dem Umrechnungsfaktor<sup>19</sup> von kX\AA in  $\text{\AA}$ , ergeben sich nach <sup>20</sup>

<sup>16</sup> WYCKOFF, R. W. G.: Crystal Structure I 1958. New York: Interscience Publishers INC.

<sup>17</sup> BRILL, R., C. HERMANN and CL. PETERS: Ann. Phys. Lpzg. **41**, 233 (1942).

<sup>18</sup> ADELL, Ö., G. BROGREN, L. HAEGGBLOM: Ark. Fysik **7**, 197 (1953).

<sup>19</sup> KOHLRAUSCH, F.: Praktische Physik Bd. I, S. 17. 1955.

<sup>20</sup> KLUG, H., and L. ALEXANDER: X-Ray Diffraction Procedures. 1954.

und aus den Atomformfaktoren<sup>21</sup> der Strukturfaktor und die übrigen Größen, die für die Berechnung von  $\beta$  notwendig sind (vgl. W. ZACHARIASEN<sup>11</sup>).

Die natürliche Linienbreite der  $K_{\alpha_1}$ - $K_{\alpha_2}$ -Linien des Europiums beträgt rund 0,2 XE. Aus  $n\lambda = 2d \sin \varphi$  folgt, da  $\cos \varphi \approx 1$  ist:  $\Delta \varphi \approx n \Delta \lambda / 2d \approx 3n \cdot 10^{-5} = \Delta$ .

Das  $2^+$ -Niveau des  $\text{Sm}^{152}$  hat eine Lebensdauer von  $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{22}$ . Die beim Übergang von diesem Niveau zum Grundzustand des  $\text{Sm}^{152}$  emittierte 122 keV-Gamma-Linie hat demnach eine Halbwertsbreite, die gegenüber  $t$ ,  $\beta$  und  $w$  zu vernachlässigen ist.

Da die Größe  $w$  nicht genau bekannt ist — nach den Untersuchungen über die Fokussierungsgüte des gebogenen Kristalls mit Röntgenstrahlen ist  $w$  von der Größe einiger  $10^{-5}$  — berechnen wir die  $T_n^{(j)}$  für  $w = 2 \cdot 10^{-5}$ .  $j$  bedeutet dabei die Strahlenart ( $j=K$  für  $K$ -Strahlung,  $j=122$  für die 122 keV-Gamma-Strahlung und  $j=90$  für die 90 keV-Gamma-Strahlung)  $n$  bedeutet die Ordnung des Reflexes.

Der Kristall kann für die betrachteten Strahlenarten nur für große  $n$  als ideal imperfekter Mosaikkristall angesehen werden. Für kleine  $n$  hingegen verhält er sich in Näherung wie ein idealer Kristall.

Unter der Annahme, daß der Kristall ein ideal imperfekter Mosaikkristall ist, ergibt sich für  $n \geq 3$ ,

$$\begin{array}{ll} T_3^{(90)} = 1,06\% \pm 0,80\% & T_3^{(K)} = 1,40\% \pm 1,10\% \\ T_4^{(90)} = 2,56\% \pm 0,63\% & T_4^{(K)} = 3,07\% \pm 0,75\% \\ T_5^{(90)} = 0,22\% \pm 0,20\% & T_5^{(K)} = 0,20\% \pm 0,18\% \\ T_6^{(90)} = 0,12\% \pm 0,11\% & \\ T_7^{(90)} = 0,46\% \pm 0,16\% & T_3^{(122)} = 0,55\% \pm 0,42\% \\ T_8^{(90)} = 0,29\% \pm 0,14\% & T_4^{(122)} = 1,35\% \pm 0,13\% \end{array}$$

wenn die Halbwertsbreite der Mosaikverteilung zu  $3 \cdot 10^{-5}$  angenommen wird.

Ein idealer Quarzkristall liefert andererseits für  $n=1$  und  $n=2$ :

$$\begin{array}{ll} T_1^{(122)} = 7,0\% \pm 0,5\% & T_2^{(122)} = 2,0\% \pm 0,4\% \\ T_1^{(90)} = 9,2\% \pm 0,8\% & T_2^{(90)} = 2,8\% \pm 0,6\% \\ T_1^{(K)} = 7,0\% \pm 0,6\% & T_2^{(K)} = 1,0\% \pm 0,2\% \end{array}$$

Die Ungenauigkeiten der  $T_n^{(j)}$  sind darauf zurückzuführen, daß die Atomlagen in der Elementarzelle nicht genau bekannt sind (vgl. <sup>16, 17</sup>).

<sup>21</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen I, Band Atom- und Molekularphysik, 1. Teil Atome und Ionen. S. 299. Berlin-Göttingen-Heidelberg Springer 1950.

<sup>22</sup> SUNYAR, A.W.: Phys. Rev. **98**, 653 (1955).

## II. Die Versuchsanordnung

Bei den Messungen am Reaktor befindet sich die Quelle im durchgehenden Strahlrohr, das nahe am Reaktorkern vorbeiführt. Ein Rohr, das direkt auf den Kern zuläuft, ist ungeeignet, da der hohe Gammafluß im Reaktorkern die angestrebten Untersuchungen unmöglich macht. Der Kristall und der Kollimator sind am Ende des Rohres aufgebaut (vgl. Fig. 4). Während der Messungen wird der Kristall um den Winkel  $\varphi$  und der Kollimator mit dem Nachweisgerät um den Winkel  $2\varphi$  gedreht.

Das Kernstück des Spektrometers ist der Kristall. Die Firma B. Halle Nachf. hat nach Angaben aus einem natürlich gewachsenen

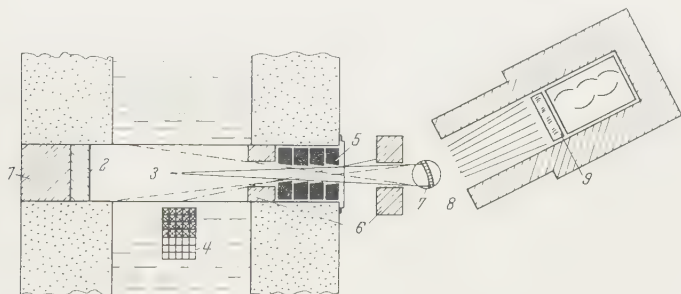


Fig. 4. Schematische Darstellung der Anordnung des Spektrometers am Reaktor. Das 7 m lange Strahlrohr hat einen Innendurchmesser von 4 Zoll. Die seitlichen Betonmauern sind 2 m dick. Die Länge des Kollimators ist stark übertrieben und beträgt nur 50 cm. 1 Paraffineinschub, 2 Borkarbid, 3 Strahlenquelle, 4 Reaktorkern, 5 Bleiblen den, 6 Paraffinabschirmung, 7 Quarzkristall, 8 Bleikollimator, 9 NaJ-Kristall

Quarz eine Platte mit den Abmessungen  $30 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$  herausgeschnitten, so daß die Pyramidenflächen  $(10\bar{1})$  innerhalb  $\pm 1'$  senkrecht stehen auf der 30 mm langen Kante. Die beiden größten planparallelen Flächen sind poliert, was für die optische Untersuchung der Krümmung des eingespannten Kristalls notwendig war.

Andere Kristalle haben zwar nach FAESSLER<sup>23</sup> und LIPSON<sup>24</sup> stärkere Reflexionsmaxima als Quarz, jedoch ist entweder die Breite ihrer Mosaikverteilung so groß, daß sich diese Kristalle wenig für Spektrometrie eignen, oder die geringe Beständigkeit der Kristalle zwingt von ihrer Verwendung abzusehen. Bewährt hat sich Quarz, der sich gut elastisch biegen läßt, weshalb auch hier darauf zurückgegriffen wurde.

Soll der Kristall über seine ganze Öffnung ( $12 \times 20 \text{ mm}^2$ ) reflektieren, so muß er zylindrisch gekrümmt sein, derart, daß sich die Netzebenen in der Zylinderachse  $Q$  schneiden (vgl. Fig. 1). Diese Krümmung bewirkt der Kristallhalter, zwei „RUS-Stahl“-Blöcke die, mit

<sup>23</sup> FAESSLER, A., u. G. KÜFFERLE: Z. Phys. **93**, 237 (1935).

<sup>24</sup> LIPSON, H., J.B. NELSON and D.P. RILEY: J. Sci. Instr. **22**, 184 (1945).



einer zentralen Öffnung für den Strahlendurchtritt versehen sind und von denen der erste eine konvexe, der zweite eine konkave Zylinderfläche hat. Diese Flächen wurden nach Schablonen geschliffen. Das allein reicht nicht aus, um dem Kristall die geforderte gleichmäßige Krümmung zu geben (vgl. DuMOND<sup>25</sup>). Deshalb wurden die Blöcke geläppt, d.h. zwischen sie wurde feinkörnige Borcarbidpaste gebracht und durch Verschieben der Stahlblöcke gegeneinander die Vollkommenheit der Zylinderflächen erhöht. Danach wurde die Quarzplatte eingespannt. Sie bog sich so gleichmäßig, daß der optische Test (Untersuchung der Abbildungsverhältnisse des Zylinderspiegels) keine Abweichungen von der idealen Krümmung erkennen ließ. Für die Fokallänge  $l$  ergab sich so ein Wert von etwa 465 cm.

Da die Linien, die man zu erwarten hat, sehr scharf sind, muß die Winkellage des Kristalls möglichst genau gemessen werden. Der Theodolit T 2 der Firma Wild, Herbrugg, ergibt eine Genauigkeit von 0,4'' und wurde darum zur Bestimmung des Braggschen Winkels  $\varphi$  verwendet. Das Instrument ist über dem Kristallhalter aufgebaut und mit diesem starr verbunden. Dreht sich der Kristall, so folgt das Theodolitstativ dieser Drehung. Die Winkelmessung besteht dann darin, daß man das Theodolitfernrohr schwenkt, bis ein Fadenkreuz in einem raumfesten Kollimationsfernrohr auf das des Theodolitfernrohres abgebildet wird und man danach die Winkellage am Teilkreis abliest.

Der Bleikollimator, der bei kleinem Braggschen Winkel das Nachweisgerät vor dem Auftreffen des direkten Strahls schützt, besteht aus einem System von Bleiplatten, die sich im Abstand  $l$  vom Kristall in einer Geraden schneiden (vgl. Fig. 1). Das ungebrochene Bündel läuft schräg gegen die Platten und wird im Blei stark absorbiert, wogegen das reflektierte Strahlenbündel nur insofern etwas geschwächt wird, als die Platten einen Bruchteil des Strahlquerschnitts ausmachen. Der Kollimator besteht aus 11 gewalzten, 50 cm langen und 6 cm hohen Bleiplatten mit einer Dicke von  $1,00 \pm 0,02$  mm. Diese haben an der Vorderseite des Kollimators, wo die Strahlung eintritt, einen Abstand von  $4,30 \pm 0,02$  mm, der sich auf  $4,88 \pm 0,02$  mm an der Kollimator-Rückseite erhöht. Dieser Abstand wird durch keilförmige Stahlleisten festgelegt (Geradlinigkeit  $\pm 0,02$  mm), zwischen welche die Bleiplatten eingespannt sind. Der Rahmen des Kollimators besteht ebenfalls aus Stahl. Die Durchlässigkeit für gebrochene Strahlung beträgt 86%. Mit abnehmendem Winkel  $\varphi$  verlaufen die ungebrochenen Strahlen immer flacher gegen die Kollimatorplatten, bis schließlich bei  $|\varphi| = 17'8''$  der Kollimator auch für solche Strahlen durchlässig zu werden beginnt.

<sup>25</sup> DuMOND, J.W.M., D.A. LIND and E.R. COHEN: Rev. Sci. Instr. **18**, 617 (1947).

Diese Durchlässigkeit nimmt mit abnehmendem  $|\varphi|$  linear zu, bis sie bei  $|\varphi| = 11''$  einen maximalen Wert erreicht, der bis  $\varphi = 0$  konstant bleibt. Diese trapezförmige Durchlässigkeit wird durch die Planparallelität der Bleiplatten verursacht.

Die den Kollimator verlassende Röntgen- oder Gamma-Strahlung wird in einem Szintillationszähler registriert, dessen hohe Nachweiswahrscheinlichkeit besonders bei den schwachen Intensitäten, mit denen man meistens zu tun hat, von großem Nutzen ist. Durch einen 11 cm dicken Bleipanzer, der den Szintillationskristall (38 mm  $\varnothing \times 10$  mm, NaJ-Tl) und den mit ihm verbundenen Multiplier (RCA 6655) umgibt, wird der Nulleffekt bei abgeschaltetem Reaktor von etwa 2000 Impulsen/min auf ungefähr 60 Impulse/min reduziert.

Die vom Sekundärelektronenvervielfacher kommenden negativen Impulse gelangen über einen Kathodenfolger und einen Verstärker in einen Einkanal-Diskriminator. Die Eingangsempfindlichkeit ist rund 8,5 keV. Unterhalb dieser Grenze bewirken die Rauschimpulse einen raschen Anstieg der Zählrate. Die Einheitsimpulse am Ausgang des Diskriminators werden gezählt und auch über ein Counting-Rate-Meter einem Schreiber zugeführt. Die Integrationszeit des Counting-Rate-Meters kann zwischen 0,6 sec und 3 min um jeweils einen Faktor 3,1 stufenweise verändert werden.

Wie zu Beginn dieses Abschnittes gesagt wurde, ist der Kollimator stets um den Winkel  $2\varphi$  um 0 (vgl. Fig. 1) zu drehen, wenn sich der Kristall um den Winkel  $\varphi$  dreht. Wegen der trapezförmigen Durchlässigkeit des Kollimators ist der Winkel  $2\varphi$  auf  $\pm 22''$  einzuhalten, wenn die Nachweiswahrscheinlichkeit für reflektierte Strahlung maximal bleiben soll.

Dieser Forderung wurde in üblicher Weise durch einen Gelenkmechanismus, die „Diagonalführung“, genügt, deren Einzelheiten der Fig. 5 entnommen werden können.

Der Diagonalarm (vgl. Fig. 5) ist durch einen Preßsitz mit der Spektrometerachse verbunden, welche sich in zwei Präzisionskegelrollenlagern (Genauigkeit  $< 5 \mu$ ) dreht, in einem Gleitlager (Spiel  $< 10 \mu$ ) die Achse fixiert, um die sich der Kollimator dreht und an ihrem oberen Ende den Kristalltisch trägt. Durch Justieren der Diagonalführung konnte erreicht werden, daß der Kollimator bei fester Richtung des einfallenden Bündels auf  $\pm 25''$  in der Reflexionsstellung bleibt, unabhängig von  $\varphi$ .

Der Bleipanzer, der das Nachweisgerät und den Kollimator umgibt, hat eine Masse von 700 kg. Seine Drehung um 0 soll möglichst leicht und genau erfolgen. Das wurde durch Verwendung eines an der Decke aufgehängten Drehhebels erreicht, wobei ein Betonklotz dem Bleipanzer

mit Kollimator und Zähler das Gleichgewicht hält. Die Reibungskräfte und das Gewicht des Kollimatorträgers, eine Restlast von etwa 10 kp, nimmt ein Rädchen auf, das die Abrollbedingung nur näherungsweise zu erfüllen braucht und auf einem kreisförmigen Träger läuft, der ein Teil des Spektrometerrahmens ist, welcher wegen der geringen Belastung sehr leicht gebaut werden konnte. Der Bleipanzer ist auf dem Kollimatorträger justierbar aufgebaut, so daß er so geschwenkt werden kann,

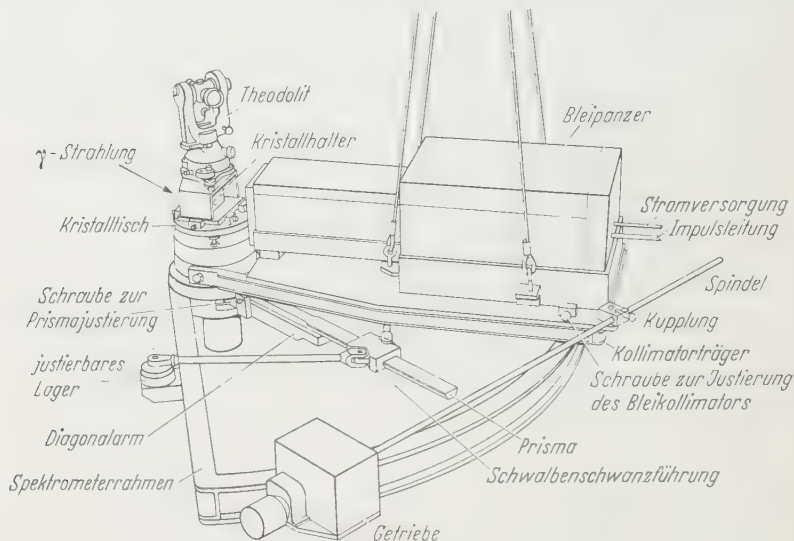


Fig. 5. Gesamtansicht des Spektrometers. Die Darstellung ist zur besseren Übersicht vereinfacht, weshalb der Drehhebel weggelassen wurde, wie auch die Stützen, auf denen der Spektrometerrahmen justierbar ruht. Die Pfeilrichtung (links oben in Fig. 5) gibt die Richtung der von der Quelle kommenden Röntgen- und Gammastrahlen an

daß das reflektierte Strahlenbündel parallel zu den Kollimatorplatten verläuft.

Ein 60 W Motor bewegt über eine Spindel den Kollimatorträger und über die Diagonalführung auch den Kristall. Ein Getriebe gestattet es, die Umdrehungszahl der Spindel zu ändern, so daß die einstellbaren Winkelgeschwindigkeiten des Quarzkristalls 20"/sec, 6"/sec, 2"/sec, 0,6"/sec, 0,2"/sec und 0,06"/sec betragen. Diese Anordnung wird verwendet, um ein Spektrum zu registrieren mit dem Ziel, ohne genaue Winkelmessung Linien aufzufinden. Durch einen Verschuß kann die Spindel vom Kollimatorträger gelöst werden, falls man die Einstellung von Hand vornehmen will, um bei Winkeln zu messen, die mit Hilfe des Theodolits über dem Kristall genau eingestellt werden.

Die Strahlenquelle ist eine 12 mm hohe, 1 mm tiefe und 0,1 mm bis 0,5 mm breite Schicht der zu untersuchenden Substanz, umgeben von

einer 0,05 mm dicken Aluminiumfolie. Sie ist bifilar an einem sehr leichten Aluminiumrahmen im Strahlrohr aufgehängt und zwar so, daß der Kristall nur ihre 12 mm hohe und 0,1 mm bis 0,5 mm breite Seite „sehen“ kann.

Besondere Mühe wurde auf die Kollimation des von der Strahlenquelle kommenden Strahlenbündels verwandt, um die Störstrahlung des nur etwa 10 cm von der Strahlenquelle entfernten Reaktorkerns zu unterdrücken. Die Fig. 4 zeigt schematisch die endgültige Anordnung. Die von der Quelle ausgehenden Strahlen durchlaufen 17 Bleiblenen, 10 cm lange und 8,4 cm dicke Zylinder, in welche rechteckige Kanäle gefeilt sind und zwar so, daß jeder Punkt der Strahlenquelle die ganze Öffnung des Quarzkristalls sehen kann, andererseits aber der Quarzkristall die Wand des Strahlrohres in der Nähe des Reaktorkerns nicht sieht. Diesen in ein Aluminiumrohr eingebauten Blenden sind zwei Paraffinmoderatoren vorgelagert, von denen einer Borsäure enthält, wodurch thermische Neutronen absorbiert und Einfangprozesse im Blei verringert werden. An der anderen Seite des durchgehenden Strahlrohres sorgen Paraffineinschübe für die Bremsung schneller Neutronen (der Reaktor ist mit  $H_2O$  moderiert; das Cadmiumverhältnis im Strahlrohr beträgt im Mittel rund 6). Borsäure und Borkarbid absorbieren langsame Neutronen. Die Gamma-Strahlung wird durch Blei und Beton abgeschirmt. Außerdem wird das Rohr auf etwa 1 Torr leergepumpt und so die Streuung der Strahlung an Luft weitgehend vermieden. Das Ergebnis der Maßnahmen zur Kollimation ist folgendes:

Ohne Quelle im Strahlrohr wurden nach vierwöchiger Betriebspause des Reaktors bei 760 Torr und  $\varphi = 0^\circ$  7300 Impulse/min gezählt. Bei 12 Torr betrug die Impulszahl nur 240/min. Für  $|\varphi| > 0,5^\circ$  war in beiden Fällen die Stoßzahl etwa 50/min.

Bei 1 MW ohne Quelle betrug die Zahl der Impulse für  $|\varphi| > 5^\circ$  und unter 1 Torr Luftdruck rund 300/min. Mit abnehmendem  $\varphi$  stieg die Zählrate langsam an und war bei  $\varphi \approx 0^\circ$  rund  $10^5$ /min.

Bei 1 MW mit Quelle (etwa 30 mg  $Eu_2O_3$ ) war (wieder für einen Luftdruck unter 1 Torr im Strahlrohr) die Impulsrate des Untergrunds bei  $\varphi \approx 5^\circ$  3200/min, bei  $\varphi \approx 3^\circ$  etwa 6000/min. Die Zählrate im Maximum der  $K_{\alpha 1}$ -Linie des Europiums betrug ( $\varphi \approx 3^\circ$ ) 240 000/min. Bei einer Steigerung des Luftdrucks im Rohr von etwa 1 Torr auf 100 Torr verdoppelt sich der Untergrund. Dieser ist, wie ein Vergleich der angegebenen Zählraten zeigt, zu rund 90% auf die Quelle zurückzuführen, wo der Neutronenfluß  $1,2 \cdot 10^{12}$  thermische Neutronen pro  $cm^2$  sec beträgt. Die Gamma-Dosisleistung beträgt in der Mitte des Strahlrohres ungefähr  $5 \cdot 10^7$  r pro Std entsprechend einem Gamma-Fluß von rund  $2 \cdot 10^{13}/cm^2$  sec Gammaquanten von einer mittleren Energie von 1,5 MeV.



*Justierung des Spektrometers*

Durch Verwendung des Kollimationsfernrohres wird zwar der Parallaxenfehler vermieden, nicht aber der Fehler  $\Delta\varphi$ , der dadurch bedingt ist, daß die Theodolitachse und die Spektrometerachse einen von 0 verschiedenen Winkel  $\alpha'$  bilden. Für kleine  $\alpha'$  ist  $\Delta\varphi < \varphi\alpha'^2/2$ ; da  $\varphi < 15^\circ$  und durch optische Justierung  $\alpha' < 1,6 \cdot 10^{-3}$  wurde, ist  $\Delta\varphi < 0,07''$ .

Ist die Strahlenquelle aus ihrer Lage parallel zur Strahlrohrachse um den Winkel  $v = 10^{-2}$  gedreht, so erscheint sie wegen ihrer Tiefe von nur 1 mm vom Spektrometer aus gesehen um  $10 \mu$  breiter, was bei der kleinsten Quellendicke (0,1 mm) 10% ausmacht. Die bifilare Aufhängung hält die Quelle stets in vertikaler Lage. Wegen der Öffnung des Quarzkristalls von  $2/464$  entsteht eine scheinbare Quellenverbreiterung von  $|y| \cdot 2/464$ , wenn die Quelle um die Strecke  $y$  gegenüber ihrer Lage auf dem Fokalkreis parallel zur Strahlrohrachse verschoben ist. Der Quellenhalter ist so angefertigt, daß stets  $v < 10^{-2}$  ist. Durch Einstützen der Quelle wird überdies für  $|\varphi| < 3^\circ$   $y < 3$  mm. Bei größeren Winkeln nimmt dann die scheinbare Quellenbreite zu (vgl. Tabelle 1).

Wegen der vertikalen Lage der Quelle muß auch die Spektrometerachse vertikal stehen. Ist sie aus dem Lot um den Winkel  $\xi$  so geneigt, daß sie in der Vertikalebene liegt, welche die Strahlrohrachse enthält, so scheint die Quelle um die Strecke  $464 \cdot \xi$  cm über bzw. unter dem Fokalkreis zu liegen (1. Näherung). Eine Verkipfung der Achse 0 um den Winkel  $\eta$  senkrecht zur Richtung 0 Q (vgl. Fig. 1) verursacht eine scheinbare Verbreiterung der Quelle um  $\eta \cdot 12$  mm, da die Quellenhöhe 12 mm beträgt. Nach erfolgter Justierung war  $\xi < 2 \cdot 10^{-4}$  und  $\eta < 2 \cdot 10^{-4}$ .

Abgesehen von diesen Fehlern ist die richtige Lage des Kristalls von Bedeutung. Eine Verschiebung des Quarzkristalls in der Achsrichtung 0 ist einer entgegengesetzten Verschiebung der Quelle äquivalent. Eine Verschiebung in horizontaler Richtung senkrecht zur Richtung der einfallenden Gamma-Strahlen läßt sich durch eine Drehung des Kristalls um 0, die nicht berücksichtigt zu werden braucht und durch eine Verschiebung  $t$  in Richtung der Gamma-Strahlung realisieren. Ist die Achse 0 um die Strecke  $t$  aus der neutralen Zone des Kristalls herausgerückt, so wird Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  nicht unter dem Winkel  $\varphi$  reflektiert, wie das nach  $n\lambda = 2d\sin\varphi$  der Fall sein soll, sondern unter  $\varphi'$ , wobei aber bis auf Glieder zweiter und höherer Ordnung in  $t/l$  gilt:

$$\sin\varphi' = (1 - t/l)\sin\varphi \quad (10)$$

Die Reflexion des Hauptstrahls erfolgt nämlich dann nicht im Punkt 0, sondern in einem Punkt 0' der um die Strecke  $t$  in Richtung 0 Q gegenüber 0 verschoben ist. Im Dreieck Q A 0' ist der Winkel A 0' Q =  $\varphi'$ .



Nach dem Sinussatz gilt dort:

$$Q \cdot A / \sin \varphi' = (0 \cdot Q + t) / \sin (90 + \varphi - \varphi'). \quad (11)$$

Mit  $Q \cdot A = 0 \cdot Q \sin \varphi$  und  $0 \cdot Q = l$  wird (28):

$$\sin \varphi' = (l \sin \varphi \sin (90 + \varphi - \varphi')) / (l + t) \quad (12)$$

oder  $\sin \varphi' \approx (\sin \varphi \cos (\varphi - \varphi')) l / (l + t) \approx (1 - t/l) \sin \varphi$  denn  $\cos (\varphi - \varphi')$  ist bis auf Glieder von zweiter und höherer Ordnung gleich 1.

Substituiert man in der Braggschen Gleichung  $d$  durch  $d' = d / (1 - t/l)$ , so gilt wieder die Braggsche Beziehung, nur für eine etwas veränderte Gitterkonstante. Durch Justierung wurde  $t < 0,4$  mm, so daß  $t^2/l^2 < 10^{-8}$  ist, was die Näherung rechtfertigt.

Neben diesen Translationen kann der Kristall um die Richtung  $0 \cdot Q$  gedreht sein. Bedeutet  $\varepsilon'$  den Winkel dieser Drehung, so vergrößert sich dadurch die Quellenbreite scheinbar um  $\varepsilon' \cdot 12$  mm. Die Höhe des Quellenmittelpunkts über dem Fokalkreis beträgt (wieder in erster Näherung)  $\varepsilon' \cdot l \cdot \sin \varphi$ . Der Winkel, bei dem die Wellenlänge  $\lambda$  reflektiert wird, ist  $\varphi'$  mit

$$\sin \varphi' = (1 - (\varepsilon'^2/2) \cos^2 \varphi) \sin \varphi. \quad (13)$$

Für  $d' = d (1 + (\varepsilon'^2/2) \cos^2 \varphi)$  gilt wieder die Braggsche Gleichung bis auf einen Fehler, der kleiner ist als  $2 \cdot 10^{-9}$ , da  $\varepsilon' < 2 \cdot 10^{-4}$  und für  $|\varphi| < 15^\circ$   $\cos^2 \varphi$  sich nur um 7% ändert.

Eine Drehung  $\eta'$  des Kristalls um eine horizontale Achse senkrecht zur Richtung  $0 \cdot Q$  erhöht die Quellentiefe um  $\eta' \cdot 12$  mm, was belanglos ist. Der Quellenmittelpunkt liegt um  $l \eta'$  über dem Fokalkreis (1. Näherung). Für  $\varphi'$  gilt ähnlich wie oben:

$$\sin \varphi' = (1 + (\eta'^2/2) \cos^2 \varphi) \sin \varphi. \quad (14)$$

Nach der Justierung war  $\eta' < 2 \cdot 10^{-4}$ .

Wie eine Kontrolle mit Röntgenstrahlen ergab, stehen die Netzebenen innerhalb  $\pm 1'$  senkrecht auf den Kristallflächen (senkrecht auf der 30 mm langen Kante). Die Abweichung  $\Phi$  von der Orthogonalität verursacht eine Linienverbreiterung von  $\Delta \lambda / \lambda = 2 \Phi / 464$ . Bilden die Netzebenen mit den Mantellinien des Zylinders (Achse  $Q$ , Radius  $l$ ) den Winkel  $\delta'$ , so sind die hierdurch bedingten Fehler ähnlich denen, die sich bei einer Drehung des Kristalls um die Achse  $0 \cdot Q$  ergeben. Die zusätzliche Verzerrung des Fokalkreises zu einer Ellipse mit den Achsen  $l$  und  $l(1 + \delta'^2/2)$  ist wegen  $\delta' < 5 \cdot 10^{-3}$  kleiner als  $6 \cdot 10^{-2}$  mm und kann deshalb bei dem Fokalkreisdurchmesser von 4640 mm vernachlässigt werden. Die Größe  $(\delta'^2/2) \cos^2 \varphi$  ändert sich um höchstens  $10^{-6}$  und die Quellenverbreiterung ist kleiner als 0,05 mm.

Zur Justierung der Diagonalführung wurde auf den Kristalltisch ein Spiegel gestellt, dessen reflektierende Ebene parallel zur Achse 0 war. Mit dem Kollimatorträger fest verbunden war ein Kollimationsfernrohr mit beleuchtetem Fadenkreuz *Fa*. Das von diesem Fadenkreuz ausgehende Licht gelangte durch das Objektiv des Fernrohres zum Spiegel, wurde dort reflektiert und lief zum Fernrohr des Theodolits. Diese Anordnung schaltet den Parallaxenfehler aus. Ist die 1:2-Bedingung für die Drehung des Kristalltisches und Kollimatorträgers streng erfüllt, so bleibt die Richtung des vom Spiegel kommenden Bündels fest, während sich  $\varphi$  ändert. Abweichungen von dieser Bedingung äußern sich in einer meßbaren seitlichen Versetzung des mit dem Theodolitfernrohr beobachteten Fadenkreuzes *Fa*. Diese Versetzung wurde in Abhängigkeit von  $\varphi$  gemessen. Nach erfolgter Justierung (Veränderung der Position des Lagers am Spektrometerrahmen und Schwenken des Prismas, auf dem die Führung gleitet, sowie Änderung der Länge der Stange vom Lager zur Führung) zeigte sich, daß der Kollimator bei fester Richtung des einfallenden Strahls auf  $\pm 25''$  in der Reflexionsstellung bleibt, unabhängig von  $\varphi$ . Das reicht aus, da sich die Durchlaßfunktion des Kollimators wegen ihrer Trapezform in diesem Winkelbereich wenig ändert.

Ist die Quelle im Strahlrohr eingebaut und aktiviert, so dreht man den Kollimator, bis die Zählrate maximal wird. Aus dieser Nullage schwenkt man ihn anschließend um den Winkel  $2\varphi_\alpha$  nach einer Seite, wobei  $\varphi_\alpha$  der Glanzwinkel ist, unter dem der Kristall die  $K_{\alpha_1}$ -Strahlung des untersuchten Elements reflektiert. Danach wird der Kristall allein gedreht, bis die Reflexion der  $K_{\alpha_1}$ -Strahlung optimal ist. Durch Justieren des Bleipanzers auf dem Kollimatorträger wird der Kollimator so geschwenkt, daß die Bleiplatten parallel liegen zur Richtung des reflektierten Bündels. Die Zählrate nimmt dann ihren größten Wert an.

### III. Durchführung der Versuche

Zur Bestimmung des Einfang-Gamma-Spektrums einer Substanz schwenkt man den Kristall in die eine Extremelage und dreht ihn dann mit Hilfe des in Abschnitt II beschriebenen Antriebs in die Nullage. Gleichzeitig registriert der Schreiber die Zählrate. Bei diesem Verfahren, das dazu dient, die vorhandenen Linien aufzufinden, ist das Nachweisgerät so eingestellt, daß alle Impulse von Gammaquanten mit einer Energie über etwa 8,5 keV gezählt werden (integrale Messung: Zählrate  $Z_i$ ). Da eine Gammalinie Reflexe verschiedener Ordnungen ergibt, lassen sich diese auf dem Registrierstreifen identifizieren. In Zweifelsfällen, besonders bei intensitätsschwachen Linien, bringt man das Spektrometer in die Reflexionsstellung für diese Linie und findet mit

dem Einkanal-Diskriminator bei enger Kanalbreite (differentielle Messung: Zählrate  $Z_d$ ) ungefähr die Energie der Strahlung, so daß sich daraus die Ordnung des Reflexes angeben läßt. Bei dieser differentiellen Messung wird der Untergrund stark verkleinert, wogegen die Linienhöhe sich nur wenig verringert. Zur Bestimmung der Wellenlänge einer Gamma-Linie mißt man die genaue Lage desjenigen Reflexes  $n$ . Ordnung, der noch so intensiv ist, daß die statistischen Schwankungen hinreichend klein bleiben. Der Reflex wird mehrmals abwechselnd an der einen und andern Seite der Nullage gemessen. Dadurch wird vermieden, daß Schwankungen der Quellenlage im Strahlrohr (dieses ist nicht hinreichend starr) die Meßwerte fälschen.

Für die Messung des Reflexionsvermögens  $T_n$  im Linienmaximum bringt man den Kristall in die Nullage, so daß sich der Kollimator in der Stellung maximaler Durchlässigkeit für die ungebrochene Strahlung befindet. Bei konstanter Kanalbreite (etwa 10 V entsprechend rund 30 keV) mißt man, ohne den Kristall zu drehen, mit dem Einkanal-Diskriminator das Spektrum der direkten Strahlung und findet in Abhängigkeit von der Kanalhöhe  $U$  die Zählrate  $Z_d(U)$ . Liegt bei  $U_j$  das durch die Strahlung  $j$  bedingte Maximum  $Z_d(U_j)$  der Zählrate  $Z_d(U)$ , so subtrahiert man hiervon den Anteil  $Z'_d(U_j)$ , der von Strahlung höherer Energie herrührt und erhält:

$$Z_d^0(U_j) = Z_d(U_j) - Z'_d(U_j). \quad (15)$$

Dann dreht man den Kristall in die Reflexionsstellung  $n$ . Ordnung  $q_j^{(n)}$  für die Strahlung  $j$  und mißt bei der Kanalhöhe  $U_j$  die Zählrate  $Z_d(q_j^{(n)})$  im Linienmaximum.

Dann ist

$$T_n^{(j)} = Z_d(q_j^{(n)}) / Z_d^0(U_j). \quad (16)$$

Da die Komponenten der  $K$ -Strahlung zu nah benachbart sind und mit dem Einkanal-Diskriminator nicht getrennt werden können, ist in diesem Fall:

$$Z_d(q_K^{(n)}) = Z_d(q_{K\alpha_1}^{(n)}) + Z_d(q_{K\alpha_2}^{(n)}) + \dots \quad (17)$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit  $W$  für ein die Strahlenquelle verlassendes Quant beträgt im Linienmaximum ungefähr

$$W = T_n^{(j)} \cdot 0,86 \cdot (1,2 \times 2 \text{ cm}^2) / 4\pi (465 \text{ cm})^2 = 7,6 \cdot 10^{-7} T_n^{(j)}. \quad (18)$$

Weiche Strahlung wird zum Teil in dem 3 mm dicken Quarzkristall absorbiert. Harte Strahlung wird nicht vollständig in dem nur  $3/8''$  dicken NaJ-Kristall absorbiert. Deshalb ist die wirkliche Nachweiswahrscheinlichkeit kleiner als  $W$ . Ist  $T_n^{(j)}$  etwa 14,3 % ( $n=1$ , 90 keV bis 120 keV Gamma-Strahlung) so folgt aus (18)  $W = 1,09 \cdot 10^{-7}$ . Die wirkliche Nachweiswahrscheinlichkeit beträgt  $0,93 \cdot 10^{-7}$ .

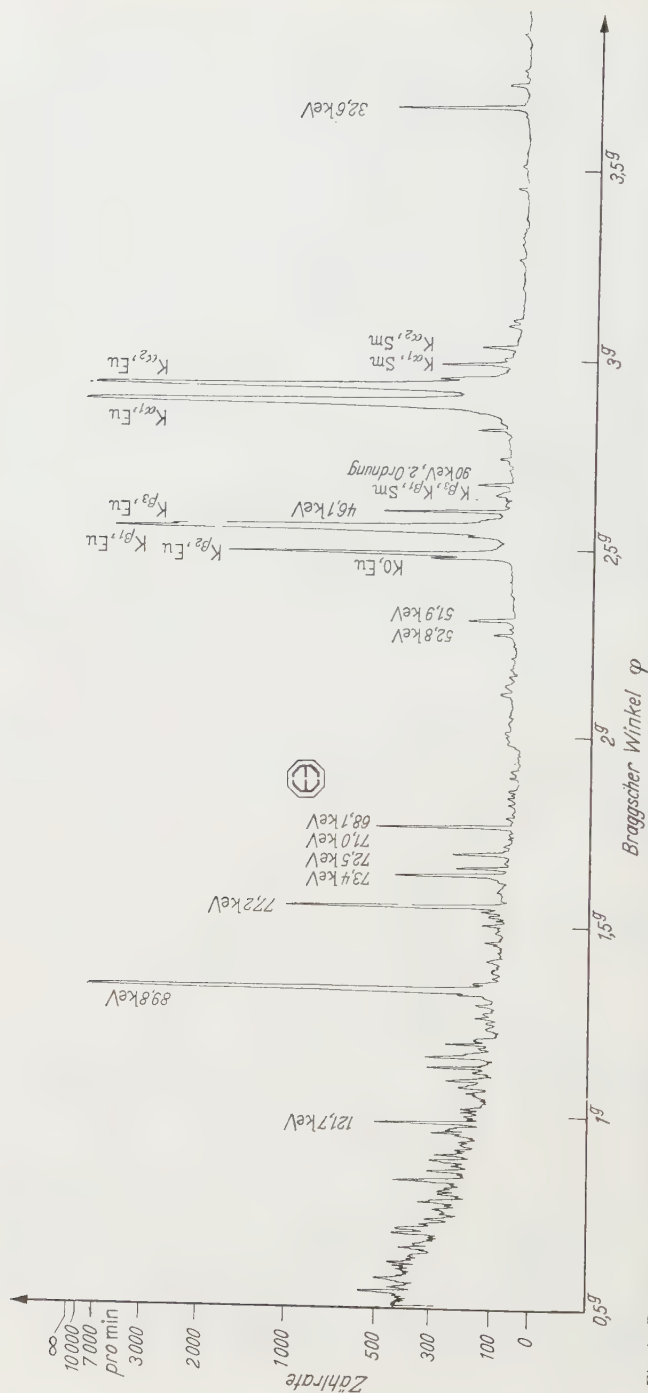


Fig. 6. Röntgen- und Gamma-Spektrum des Europiums zwischen 30 keV und 250 keV. Die Kanalbreite  $dU$  des Einkanalstrahlenspektrometers betrug nur 7 V entsprechend einer Energie von rund 20 keV, während die Kanalhöhe  $U$  in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel so verändert wurde, daß die Impulsgröße im Photopeak der in erster Ordnung reflektierten Strahlung zwischen  $U$  und  $U + dU$  lag. Deshalb sind die Reflexe höherer Ordnung sehr klein und die Linien hoch gegen den Untergrund. Der Schreiber hat eine Sättigungscharakteristik, so daß die Maxima der hohen Linien stark herabgedrückt sind. Zeitkonstante: 20 sec; Winkelgeschwindigkeit des Spektrometerkristalls:  $0,6''/\text{sec}$ . Der Vorschub des Registrierstreifens betrug 1 mm/min

#### IV. Meßergebnisse und Diskussion

Nach dem in Abschnitt III beschriebenen Verfahren wurde zunächst das Röntgen- und Gamma-Spektrum des Europiums aufgenommen. Die Fig. 6 zeigt das Spektrum zwischen 30 keV und etwa 250 keV. Die Strahlenquelle war eine rund 0,3 mm dicke, etwa 1 mm tiefe und 20 mm hohe Schicht von ungefähr 20 mg  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , welches als natürliches Isotopengemisch mit einer Reinheit von 99,9% vorlag.

Im Spektrum tritt deutlich das  $K_{\alpha_1}$ - $K_{\alpha_2}$ -Dublett des Europiums hervor. Links davon liegen die sehr nah benachbarten Linien  $K_{\beta_3}$ ,  $K_{\beta_1}$

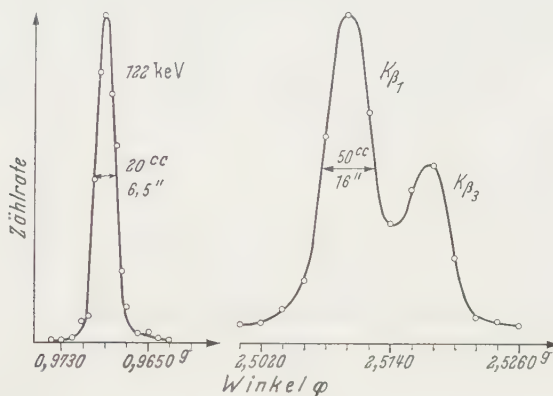


Fig. 7. Linienformen bei einer 0,1 mm breiten Europiumquelle in 1. Ordnung. Die Zählrate der 122 keV-Linie betrug im Linienmaximum 1000/min (Zählzeit 2 min). Die Zähldauer für jeden Punkt der  $K_{\beta_1}$ -,  $K_{\beta_3}$ -Linien betrug 1 min (maximale Zählrate: 5500/min). Der Abszissenmaßstab ist in „Neugrad“ (g) angegeben  
 $1 \text{ g} = 2\pi/400$

und die nicht getrennten Linien  $K_{\beta_2}$  und  $K_{\beta'_2}$ . Von den Einfang-Gammas ist die 90 keV-Linie die intensivste. Die anderen niederenergetischen Linien sind in der Abbildung beschriftet. Um die optimale Auflösung und Linienbreite zu bestimmen, wurde die genannte Quelle durch eine ungefähr 0,1 mm dicke, 1 mm tiefe und 12 mm hohe ersetzt, die etwa 2 mg Europiumoxyd enthält. Die Fig. 7 zeigt die mit dieser Quelle gemessenen Linien  $K_{\beta_1}$ ,  $K_{\beta_3}$  und die 122 keV-Gamma-Linie in 1. Ordnung. Die unterschiedlichen Linienbreiten sind darauf zurückzuführen, daß die natürliche Linienbreite der Röntgenstrahlen  $K_{\beta_1}$  und  $K_{\beta_3}$  sehr viel größer ist, als die der 122 keV-Gamma-Linie (vgl. Abschnitt II). Die Halbwertsbreite der 122 keV-Linie beträgt nur 6,5'' und ist auf die geometrische Quellenbreite und die Kristalleigenschaften zurückzuführen. Die Ausdehnung der Strahlenquelle selbst ergibt bei genau 0,1 mm Dicke schon eine Breite von 4,4''. Da es sehr schwierig ist, eine pulverförmige Substanz so mit einer 0,05 mm dicken Aluminiumfolie zu umgeben, daß die Dicke der Oxydschicht nur 0,1 mm ausmacht und überdies die 12 mm lange Schicht um weniger als 0,05 mm verbogen ist, läßt sich nicht entscheiden, ob die Breite von 6,5'' allein auf die Quellen-



geometrie zurückzuführen ist, oder ob Defokussierungsfehler des gebogenen Kristalls oder seine Mosaikstruktur die Linienbreite bedingen.

Die Tabelle 2 enthält die Wellenlängen der gefundenen Linien. Für die Gamma-Linien wurden die Wellenlängen umgerechnet in Energien  $E$

Tabelle 2. *Wellenlängen und Energien bei Europium*

Die erste Gruppe enthält Röntgenlinien; die 122 keV-Linie ist eine Aktivitätslinie des  $\text{Sm}^{152}$ . Die Gamma-Linien der letzten Gruppe sind Einfang-Gammas. Die 90 keV-Linie wurde in 8. Ordnung gemessen, alle anderen Linien in 4. Ordnung. Die Zahlen  $q$  bedeuten den Prozentsatz der emittierten Quanten pro Neutroneneinfang in dem angegebenen Isotop, wenn nur dieses Isotop emittieren würde (Röntgenquantenwerte liegen deshalb teils über 100).

Linie	$\lambda(\text{XE})$	$\lambda(\text{mXE})$	$E(\text{keV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$q(\text{Eu}^{152})$	$q(\text{Eu}^{154})$
$K_{\alpha_1}$	297,826	13			60	1000
$K_{\alpha_2}$	302,488	13			31	520
$K_{\beta_1}$	263,031	11			17	280
$K_{\beta_2}$	263,784	11			9	150
$K_{\beta_3}$	256,391	12			4	70
$K_{\beta'_2}$	256,619	13			1,1	19
$K\gamma$	255,115	11			0,8	14
122 keV	101,593	6	121,784	7	—	—
90 keV	137,699	6	89,851	4	40	—
77 keV	160,142	8	77,259	4	10	100
73 keV	168,500	8	73,427	3,5	5	100
72 keV	170,608	8	72,520	3,5	4	100
71 keV	174,181	8	71,032	3,5	2	40
68 keV	181,492	8	68,171	3,5	10	100
52 keV	234,012	10	52,871	2,5	2	30
51 keV	238,037	10	51,977	2,5	3	50
46 keV	268,082	11	46,1517	2	8	100
32 keV	379,120	16	32,6346	1,5	20	—

unter Benutzung der Formel<sup>26</sup>

$$E = (12372,44 \pm 0,16) \text{ V}/\lambda(\text{kXE}). \quad (19)$$

Dabei ist<sup>19</sup>

$$1 \text{ XE} = (1,00202 \pm 0,00003) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}.$$

Für eine genaue Angabe der Wellenlänge ist es notwendig, die Gitterkonstante  $d$  genau zu bestimmen. Im Abschnitt über die Justierung des Spektrometers wurde gezeigt, daß Abweichungen des Quarzkristalls von der mathematischen Lage sich in erster Näherung als scheinbare Änderung von  $d$  bemerkbar machen.

Deshalb ist eine Eichmessung der Gitterkonstante notwendig. Die zum Zeitpunkt der Messungen in der Literatur<sup>27</sup> angegebene Genauigkeit der  $K$ -Linien des Europiums genügt nicht zur Festlegung von  $d$ .

<sup>26</sup> COHEN, E. R., J. W. M. DU MOND, T. W. LAYTON and J. S. ROLLETT: Rev. Mod. Phys. **27**, 363 (1955).

<sup>27</sup> CORK, J. M., and B. R. STEPHENSON: Phys. Rev. **27**, 103, 530 (1926).

Die Wellenlängen der  $K_{\alpha_1}$ – $K_{\alpha_2}$ -Linien des Wolframs sind hingegen sehr genau bekannt<sup>2, 28</sup>:

$$\left. \begin{array}{l} K_{\alpha_1}(W) \quad \lambda = 208,575 \pm 0,008 \text{ XE} \\ K_{\alpha_2}(W) \quad \lambda = 213,387 \pm 0,010 \text{ XE} \end{array} \right\} \quad (20)$$

Deshalb wurde eine Wolframquelle ins Strahlrohr eingeschoben und aus den Winkellagen der Linien  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  die Gitterkonstante zu

$$d = (3335,41 \pm 0,14) \text{ XE}$$

berechnet. Der Fehler  $\Delta d/d$  ergibt sich dabei folgendermaßen: die Teilkreisgenauigkeit des Theodolits T 2 ist  $1,3^{\circ} \approx 2,0 \cdot 10^{-6}$ ; für die Eichlinien folgt aus den Genauigkeiten der Wellenlängen (20)

$$\left. \begin{array}{l} K_{\alpha_1}(W) \quad \Delta \lambda / \lambda = 3,8 \cdot 10^{-5} \\ K_{\alpha_2}(W) \quad \Delta \lambda / \lambda = 4,7 \cdot 10^{-5} \end{array} \right\} \quad (21)$$

Aus Intensitätsgründen konnten diese Linien nur noch in der 2. Ordnung gemessen werden. Dabei war:

$$\left. \begin{array}{l} K_{\alpha_1}(W) \quad (\Delta \varphi)^2 = (1,3^{\circ})^2 + (0,9^{\circ})^2 \quad \text{und} \quad \varphi = 0,0621 \\ K_{\alpha_2}(W) \quad (\Delta \varphi)^2 = (1,3^{\circ})^2 + (0,5^{\circ})^2 \quad \text{und} \quad \varphi = 0,0640 \end{array} \right\} \quad (22)$$

Die Werte  $0,9^{\circ}$  und  $0,5^{\circ}$  sind die mittleren Fehler aus einer Folge von Messungen der Winkel  $\varphi$  für die  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Linien. Mit (22) und (21) ergibt sich:

$$\begin{aligned} K_{\alpha_1} \quad \Delta d/d &= 10^{-5} (3,8^2 + 4,0^2)^{\frac{1}{2}} = 5,5 \cdot 10^{-5} \\ K_{\alpha_2} \quad \Delta d/d &= 10^{-5} (4,7^2 + 3,4^2)^{\frac{1}{2}} = 5,8 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Daraus folgt:  $\Delta d/d \approx 4 \cdot 10^{-5}$ .

Liefert nun die wiederholte Messung einer Linie zu beiden Seiten der Nullage für den Braggschen Winkel den Wert  $\varphi \pm \Delta \varphi$  ( $\Delta \varphi$  ist der mittlere Fehler), so ist wegen der Teilkreisgenauigkeit von  $1,3^{\circ}$  der Gesamtfehler einer zu messenden Wellenlänge

$$\Delta \lambda / \lambda = ((4 \cdot 10^{-5})^2 + (1,3^{\circ 2} + \Delta \varphi^2) / \varphi^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

Zur Bestimmung des Reflexionsvermögens des Quarzkristalls für Röntgen- und Gamma-Strahlung wurde die Zählrate  $Z_d(\varphi_j^{(n)})$  im Maximum des Reflexes  $n$ . Ordnung der Strahlung  $j$  gemessen (vgl. Abschnitt III), wobei die Kanalbreite des Einkanal-Diskriminators 10 V betrug und die Kanalhöhe  $U$  so eingestellt worden war, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit für die Strahlung  $j$  maximal war ( $U = U_j$ ). Das Symbol  $j$  bedeutet die 122 keV-, die 90 keV- oder die  $K$ -Strahlung. Die Zählrate  $Z_d(\varphi_j^{(n)})$  ergab sich durch punktweise Messung der Reflexe und zwar für die 90 keV- und die  $K$ -Strahlung bei der Reaktorleistung 1 MW, für die 122 keV-Strahlung nach Abschalten des Reaktors.

<sup>28</sup> WATSON, B. B., W. J. WEST, D. A. LIND and J. W. M. DuMOND: Phys. Rev. 75, 505 (1949).

Für diesen Fall zeigt in der Stellung  $\varphi=0$  die Messung des Spektrums mit dem Einkanal-Diskriminator bei 10 V Kanalbreite die in Fig. 8 dargestellte Abhängigkeit der Zählrate von der Kanalhöhe  $U$ . Daraus folgt nach der Gl. (16) für die Werte  $T_n^{(122)}$

$$T_1^{(122)} = 14,3 \% \pm 0,4 \%$$

$$T_2^{(122)} = 9,4 \% \pm 0,3 \%$$

$$T_3^{(122)} = 0,46 \% \pm 0,06 \%$$

$$T_4^{(122)} = 1,4 \% \pm 0,2 \%$$

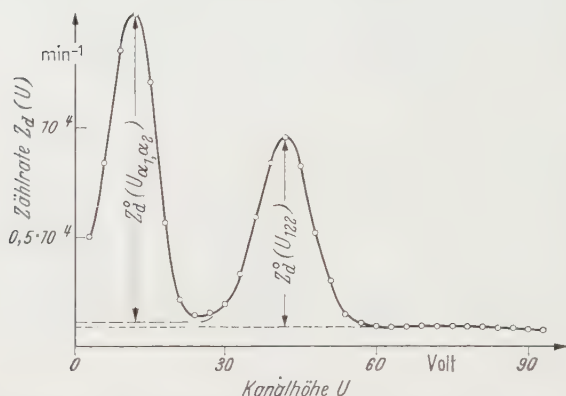


Fig. 8. Szintillationsspektrum des Europiums nach Abschalten des Reaktors. Bei  $U=42$  V liegt das Maximum der 122 keV-Strahlung, bei 12 V der Photopeak der K-Strahlung

Die Bestimmung der Größen  $Z_d^0(U_j)$  für die 90 keV- und die K-Strahlung bei laufendem Reaktor ist mit einem großen Fehler behaftet, da die Maxima dieser Strahlungen nah benachbart sind und die Zählrate für  $U > 45$  V ständig abnimmt, so daß es schwierig ist, den Betrag  $Z_d'(U_j)$  festzulegen, der von Strahlung höherer Energie herührt und von der Zählrate zu subtrahieren ist (vgl. Abschnitt III). Man erhält:

$T_1^{(90)} = 14,9 \% \pm 5,4 \%$	$T_1^{(K)} = 14,3 \% \pm 3,2 \%$
$T_2^{(90)} = 9,7 \% \pm 3,5 \%$	$T_2^{(K)} = 6,8 \% \pm 1,6 \%$
$T_3^{(90)} = 0,84 \% \pm 0,31 \%$	$T_3^{(K)} = 0,97 \% \pm 0,22 \%$
$T_4^{(90)} = 2,4 \% \pm 0,9 \%$	$T_4^{(K)} = 1,4 \% \pm 0,4 \%$
$T_5^{(90)} = 0,29 \% \pm 0,11 \%$	$T_5^{(K)} = 0,23 \% \pm 0,06 \%$
$T_6^{(90)} = 0,15 \% \pm 0,06 \%$	
$T_7^{(90)} = 0,25 \% \pm 0,09 \%$	
$T_8^{(90)} = 0,23 \% \pm 0,09 \%$	

Nach Fig. 7 ist die Halbwertsbreite der 122 keV-Linie  $6,5''$ . Im ungünstigsten Fall ist sie durch Defokussierung bedingt. Dann ist die Krümmung des Quarzkristalls so genau, daß sich die Netzebenen in einer Entfernung von 464 cm vom Kristall in einem Bereich schneiden, dessen Breite kleiner ist als 0,15 mm. Die Halbwertsbreite der 8. Ordnung der 90 keV-Linie wurde zu  $12,3''$  gemessen. Diese Breite findet ihre Erklärung in der Defokussierung, die deshalb auftritt, weil die Quelle unverschiebbar im Strahlrohr eingebaut war. Der berechnete Wert dieser Verbreiterung beträgt  $12''$ , wenn man, was wir bisher getan haben, voraussetzt, daß der Kristall elastisch gekrümmt ist. Nimmt man nun an, daß der gebogene Kristall aus kleinen idealen Kristallen besteht, die durch diese Verbiegung lediglich gegeneinander verdreht, aber nicht gebogen sind, so ist die Breite der 8. Ordnung der 90 keV-Linie mindestens  $22''$ , was unserem Meßwert widerspricht.

Ein Vergleich der in Abschnitt I berechneten Werte des Reflexionsvermögens mit den gemessenen zeigt, daß diese größer sind, als die berechneten, wenn der Quarz als idealer Kristall angesehen wird, daß aber die Stärke der Reflexe dritter und höherer Ordnung gut übereinstimmt mit den Werten, welche unter der Annahme eines ideal imperfekten Mosaikkristalls berechnet worden sind. BROGREN<sup>29</sup> hat bei Untersuchungen der Reflexionsverhältnisse an ebenen ungebogenen Quarzplatten mit Wellenlängen über 700 XE gefunden, daß sich Quarz wie ein idealer Kristall verhält. Es liegt nahe, zu vermuten, daß durch das Biegen der Kristallplatte eine Mosaikstruktur erzeugt wird, die besonders bei schwachen Reflexen und kurzen Wellenlängen in Erscheinung tritt<sup>11</sup>, wobei sich der Kristall nahezu wie ein ideal imperfekter Mosaikkristall verhält. Die Untersuchungen von LIND<sup>12</sup> zeigen das an der schwächer reflektierenden 310-Ebene. Es ist somit zu erwarten, daß das Verhalten unseres Kristalls bei starken Reflexen (die 10 $\bar{1}$ -Ebene reflektiert am stärksten im Quarz) dem eines idealen Kristalls nahekommt, bei schwächeren Reflexen (Ordnungen 3 bis 8) aber sich dem eines ideal imperfekten Mosaikkristalls nähert. Unsere Messungen bestätigen dieses Verhalten. Die Mosaikstruktur ist recht wenig ausgeprägt, was auch daraus hervorgeht, daß die Linienbreite ( $6,5''$ ) sehr schmal ist. Wäre der Kristall auch für starke Reflexe ein ideal imperfekter Mosaikkristall, so müßte die Breite der Mosaikverteilung groß sein gegen  $4,3'$ , während sie in Wirklichkeit  $6,5'' \pm 1''$  beträgt. Eine kleinere Breite liefert zu große theoretische Werte für das Reflexionsvermögen, eine größere Breite ergibt zu kleine Werte.

Die gemessenen Wellenlängen der K-Linien des Europiums sind etwas kleiner als die Werte, welche CORK<sup>27</sup> und LEIDE<sup>30</sup> gefunden haben,

<sup>29</sup> BROGREN, G.: Arkiv för Fysik **8**, 371 (1954).

<sup>30</sup> SIEGBAHN, M.: Spektroskopie und Röntgenstrahlen. Berlin: Springer 1931.

stimmen aber sehr gut mit den überaus genauen Werten von BERGVALL<sup>31</sup> überein\* (vgl. Tabelle 3). Die Fehler der  $K_\beta$ -Linien sind bei CORK nicht näher angegeben. Es ist nur vermerkt, daß sie größer sind als 0,04 XE.

Ein Vergleich der Energie der 122 keV-Linie von  $121,784 \pm 0,007$  keV mit dem Wert von HATCH<sup>32</sup>  $E = 121,79$  keV zeigt vorzügliche Übereinstimmung.

Der Wert  $q$  in Tabelle 2 bedeutet die Zahl der Quanten, die pro 100 Neutroneneinfänge in dem betreffenden Isotop in der Quelle ent-

Tabelle 3. Röntgenwellenlängen des Europiums

Linie	$\lambda$ (XE)	CORK	LEIDE	BERGVALL
$K\alpha_1$	$297,826 \pm 0,013$	$297,99 \pm 0,04$	297,90	$297,829 \pm 0,004$
$K\alpha_2$	$302,488 \pm 0,013$	$302,69 \pm 0,04$	302,65	$302,491 \pm 0,004$
$K\beta_1$	$263,031 \pm 0,011$	263,07		
$K\beta_2$	$263,784 \pm 0,011$	263,86		
$K\beta_3$	$256,391 \pm 0,012$	256,45		
$K\beta'_2$	$256,619 \pm 0,013$			
$K\gamma$	$255,115 \pm 0,011$			

stehen. Da die Europiumquelle die Isotope  $\text{Eu}^{151}$  und  $\text{Eu}^{153}$  im natürlich vorkommenden Verhältnis enthielt, bedeutet  $q$  ( $\text{Eu}^{152}$ ) die Zahl der Quanten, die vom Isotop  $\text{Eu}^{152}$  emittiert wurden, nachdem das Isotop  $\text{Eu}^{151}$  100 Neutronen eingefangen hat. Entsprechendes gilt für  $q$  ( $\text{Eu}^{154}$ ).  $q$  wurde aus der Zählrate im Reflexionsmaximum, dem Gewicht der Strahlenquelle, dem thermischen Neutronenfluß im Strahlrohr am Ort der Quelle, dem Einfangquerschnitt, dem Reflexionsvermögen des Quarzkristalls und seiner Öffnung gegenüber der Quelle berechnet, unter Berücksichtigung der Durchlässigkeit des Kollimators, der Nachweiswahrscheinlichkeit des Quants in der Photolinie des Szintillationszählers<sup>33</sup> und der Absorption in der Quelle, in der Luft auf dem Weg zum Zähler, im Quarzkristall und im Szintillationszähler. Die Fehler der  $q$ -Werte sind relativ groß.

Da  $q$  kleiner oder höchstens gleich 100 ist (für die Gamma-Strahlen) sind jedenfalls der 90 keV- und der 32 keV-Übergang dem Europium 152 zuzuordnen. Ferner muß der 90 keV-Übergang von der Art  $E_1$ ,  $E_2$  oder  $M_1$  sein, weil sonst unter Berücksichtigung der Konversionskoeffizienten<sup>4,34</sup> die Gamma-Intensität kleiner sein müßte als gemessen. Für

\* Diese Werte standen uns leider bei der Bestimmung von  $d$  noch nicht zur Verfügung. Sie stellen eine nachträgliche Bestätigung dieser Bestimmung dar.

<sup>31</sup> BERGVALL, P.: Ark. Fys. **16**, 57 (1959).

<sup>32</sup> HATCH, E.N., and F. BOEHM: Rev. Mod. Phys. **30** II, 732 (1958).

<sup>33</sup> MOTT, W.E., and R.B. SUTTON: Handbuch der Physik, Bd. 45, S. 127 (1958).

<sup>34</sup> ROSE, M.E., G.H. GOERTZEL, B. J. SPINRAD, J. HARR and P. STRONG: Phys. Rev. **83**, 79 (1951).



den 32 keV-Übergang kommen die Arten  $E_1$  und  $M_1$  in Frage. Die Zuordnung der andern Gamma-Linien zu einem der beiden Isotope ist noch nicht sicher.

Aus den Meßwerten in Tabelle 2 ergibt sich folgende Beziehung: Die Summe aus der 72 keV-, der 52 keV- und der 32 keV-Linie ist bis auf 3 eV gleich der Summe aus der 89 keV- und der 68 keV-Linie. Da es für die Anwendung des Ritzschen Kombinationsprinzips nur auf die Energieverhältnisse ankommt, ist der Fehler  $\Delta d/d \approx 4 \cdot 10^{-5}$ , wie auch der Fehler  $1,3 \cdot 10^{-5}$  (der durch die Umrechnung der Wellenlängen in Energien bedingt ist), nicht von Einfluß auf die Kombination. Deshalb liegt für das Kombinationsprinzip der relative Fehler jedes Energiewertes zwischen etwa  $10^{-5}$  (bei 32 keV) und  $3 \cdot 10^{-5}$  (bei 77 keV). Bedeuten die Buchstaben  $a, b, c, \dots$  Energiewerte der 10 gemessenen Linien, so liefert die Relation  $a + b = c$  360 Kombinationen. Der Energiebereich  $E_{abc}$  in dem die Werte  $a + b$  und  $c$  liegen, umfaßt rund 140 keV. Wegen der „Unschärfe“ von etwa 2 eV pro Energiewert ( $a, b, \dots$ ) ist die Wahrscheinlichkeit  $W_{abc}$  für das Auftreten von zufälligen Kombinationen  $W_{abc} = 360 \cdot 6/1,4 \cdot 10^5 \approx 0,014$ . Die Beziehung  $a + b = c + d$  liefert 630 Kombinationen in  $E_{abcd} \approx 90$  keV, so daß  $W_{abcd} \approx 630 \cdot 8/9 \cdot 10^4 \approx 0,056$ .

Aus  $a + b + c = d + e$  ergeben sich 1260 Kombinationen in  $E_{abcde} \approx 160$  keV. Dann ist  $W_{abcde} \approx 1260 \cdot 10/1,6 \cdot 10^5 \approx 0,08$ . Berücksichtigt man keine höheren Kombinationen, so ist insgesamt  $W_K = W_{abc} + W_{abcd} + W_{abcde} = 0,15$ .

Diese Abschätzung zeigt, daß zufällige Kombinationen durchaus möglich sind. Deshalb ist nicht mit Sicherheit zu sagen, daß die genannte Kombination eine „echte“ ist. In der Tat liefert die Kombination  $77 \text{ keV} + 46 \text{ keV} - 90 \text{ keV} - 32 \text{ keV} = 925 \text{ eV}$  eine Differenz, welche nahe liegt bei den Differenzen  $52 \text{ keV} - 51 \text{ keV} = 894 \text{ eV}$  und  $73 \text{ keV} - 72 \text{ keV} = 907 \text{ eV}$  aber nach der Meßgenauigkeit doch deutlich von ihnen verschieden ist. Auch die Werte 894 und 907 liegen wohl zu weit auseinander. Durch die Verwendung getrennter Isotope soll die Zuordnung der Linien bestimmt und die Anwendbarkeit des Kombinationsprinzips verbessert werden.

Die gemessenen Linien stammen nicht von Verunreinigungen durch benachbarte Elemente Sm und Gd, welche Isotope mit sehr hohem Einfangquerschnitt haben (vgl. J. WASSON<sup>35</sup>).

DRAPER<sup>7</sup> und SKLIAREVSKII<sup>8</sup> haben Europium mit Szintillationspektrometern untersucht und fanden eine Linie bei 95 keV (93 keV) und eine bei 72 keV (71 keV). Die 95 keV-Linie ordnet DRAPER dem

<sup>35</sup> WASSON, J.: Z. Naturforschg. **15a** (1960).

Eu<sup>152</sup> zu. PATRONIS und MARSHAK<sup>36</sup> haben mit einem Szintillationspektrometer die Isotope gemessen und fanden bei Eu<sup>152</sup> die Linien  $92 \pm 3$  keV und  $81 \pm 4$  keV, bei Eu<sup>154</sup> die Linien  $91 \pm 3$  keV und  $75 \pm 3$  keV. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Tabelle 2 zeigt, daß die 95 keV-Linie nach DRAPER, die 93 keV-Strahlung nach SKLIAREVSKII und MARSHAKs  $92 \pm 3$  keV-Linie mit unserer 89,8 keV-Linie zu identifizieren sind und, daß unsere Zuordnung dieser Linie zum Eu<sup>152</sup> übereinstimmt mit DRAPERs und PATRONIS Zuordnung. Wegen der unzulänglichen Auflösung der Szintillationsspektrometer ist ein weiterer Vergleich unserer Linien mit denen von PATRONIS und MARSHAK nicht möglich. Die 72 keV-Linie nach DRAPER und die 71 keV-Strahlung nach SKLIAREVSKII fallen in den Schwerpunkt unserer Linien mit 77,2; 73,4; 72,5; 71,0 und 68,1 keV.

Der Linienreichtum\* ist beim Europium so groß, daß man mit den gemessenen Energien allein noch kein Termschema aufstellen kann, zumal die Zuordnung der Linien zu den beiden Isotopen noch nicht vollständig ist. Es fehlen noch Koinzidenzmessungen oder Messungen, die ungefähr die Lage der Niveaus ergeben.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. HEINZ MAIER-LEIBNITZ, danke ich von ganzem Herzen für viele Anregungen und Förderung dieser Arbeit.

Für Diskussion danke ich Herrn Professor Dr. MAX POLLERMANN, Herrn Professor Dr. A. FAESSLER und Herrn Dr. JOHN WASSON.

\* Wir haben inzwischen noch etwa 35 intensitätsschwache Linien unter 230 keV gefunden, die zum Teil sehr nah benachbart sind (vgl. die kleinen Peaks in Fig. 6).

<sup>36</sup> PATRONIS, E. T., and H. MARSHAK: Phys. Rev. Letters (A) Sept. 15 (1959).

From the Physics Department, Indian Institute of Science, Bangalore-12

## Lattice vibrations and specific heat of zinc blende

By

A. K. RAJAGOPAL and R. SRINIVASAN\*

With 7 Figures in the Text

(Received December 30, 1959)

The dispersion relations, frequency distribution function and specific heat of zinc blende have been calculated using HOUSTON's method on (1) A short range force (S. R.) model of the type employed in diamond by SMITH and (2) A long range model assuming an effective charge  $Ze$  on the ions. Since the elastic constant data on ZnS are not in agreement with one another the following values were used in these calculations:

$$C_{11} = 10.78; \quad C_{12} = 6.87 \quad \text{and} \quad C_{44} = 3.87 \quad \text{in} \quad 10^{11} \text{ dynes/cm}^2.$$

As compared to the results on the S. R. model, the Coulomb force causes 1. A splitting of the optical branches at (000) and a larger dispersion of these branches; 2. A rise in the acoustic frequency branches the effect being predominant in a transverse acoustic branch along [110]; 3. A bridging of the gap of forbidden frequencies in the S. R. model; 4. A reduction of the moments of the frequency distribution function and 5. A flattening of the  $\Theta - T$  curve.

By plotting  $(\Theta/\Theta_0)$  vs.  $T$ , the experimental data of MARTIN and CLUSIUS and HARTECK are found to be in perfect coincidence with the curve for the short range model. The values of the elastic constants deduced from the ratio  $\Theta_0(\text{Theor})/\Theta_0(\text{Expt})$  agree with those of PRINCE and WOOSTER. This is surprising as several lines of evidence indicate that the bond in zinc blende is partly covalent and partly ionic. The conclusion is inescapable that the effective charge in ZnS is a function of the wave vector  $\vec{k}$ .

### 1. Introduction

Recently investigations on cold neutron scattering<sup>1-4</sup> and specific heat<sup>5</sup> of Germanium and Silicon have indicated that the short range force model of SMITH<sup>6</sup> and HSIEH<sup>7</sup> are inadequate and forces extending

\* National Research Fellow.

<sup>1</sup> BROCKHOUSE, B.N., and P.K. IYENGAR: Phys. Rev. **111**, 747 (1958).

<sup>2</sup> BROCKHOUSE, B.N.: Phys. Rev. Lett. **2**, 256 (1959).

<sup>3</sup> PALEH, I., C.M. EISENHAEUER, D. J. HUGHES and H. PALEVSKY: Phys. Rev. **108**, 1091 (1957); **113**, 49 (1959).

<sup>4</sup> PALEVSKY, H., D. J. HUGHES, W. KLEY and E. TUNKALO: Phys. Rev. Lett. **2**, 258 (1959).

<sup>5</sup> FLUBACHER, P., A.L. LEADBETTER and J.A. MORRISON: Phil. Mag. **4**, 273 (1959).

<sup>6</sup> SMITH, H.M. J.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **241**, 105 (1948).

<sup>7</sup> HSIEH, Y.S.: J. Chem. Phys. **22**, 306 (1954).

at least upto the fifth neighbours have to be invoked to give a satisfactory account of the experimental results in these diamond type crystals.

In this connection the case of zinc blende is of interest. The lattice of zinc blende is similar to that of diamond except for the absence of a centre of symmetry. BIRMAN<sup>8</sup> has reviewed the evidence for the hybrid nature of the bond in zinc blende. It is certain that an appreciable contribution to the bond is ionic in character. The specific heat of zinc blende has been determined by CLUSIUS and HARTECK<sup>9</sup> from 196° K to 18° K and by MARTIN<sup>10</sup> from 20° K to 4° K. It would therefore be interesting to find the difference between the lattice vibrations, frequency distribution function and specific heat of zinc blende on (1) a purely short range force model and (2) a model incorporating the Coulomb force and to compare the results with experiment. MERTEN<sup>11</sup> has investigated the effect of Coulomb force on the dispersion relations in ZnS. This work is rather incomplete.

## 2. Geometry of the zinc blende lattice

The unit cell of zinc blende can be chosen as a rhombohedron of volume  $v_a = 2r_0^3$  bounded by the edges

$$\vec{a}_1 = r_0(0, 1, 1); \quad \vec{a}_2 = r_0(1, 0, 1) \quad \text{and} \quad \vec{a}_3 = r_0(1, 1, 0)$$

where  $r_0$  is half the lattice constant. The positions of the particles in the unit cell are specified by the vectors  $\vec{r}(\kappa) = \frac{1}{2}r_0(\kappa - 1)(1, 1, 1)$  where  $\kappa = 1$  denotes the zinc atom and  $\kappa = 2$ , the sulfur atom. The lattice vector

$$\vec{a}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 = r_0(l_x, l_y, l_z)$$

where  $(l_x + l_y + l_z)$  is even. The vector

$$\vec{r}_l(21) = r_0(n_x, n_y, n_z); \quad n_x = l_x + \frac{1}{2}, \quad n_y = l_y + \frac{1}{2} \quad \text{and} \quad n_z = l_z + \frac{1}{2}.$$

The reciprocal lattice basis vectors are

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{2r_0}(-1, 1, 1); \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{2r_0}(1, -1, 1) \quad \text{and} \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{2r_0}(1, 1, -1)$$

and the reciprocal lattice vector  $\vec{b}_h = \frac{1}{2r_0}(h_x, h_y, h_z)$  where all the  $h$ 's are all even or all are odd.

<sup>8</sup> BIRMAN, J. L.: Phys. Rev. **109**, 810 (1958).

<sup>9</sup> CLUSIUS, P., and K. HARTECK: Z. phys. Chem. **134**, 243 (1928).

<sup>10</sup> MARTIN, D. L.: Phil. Mag. **46**, 751 (1955).

<sup>11</sup> MERTEN, L.: Z. Naturforsch. A **13**, 662, 1067 (1958).

The coupling coefficients  $C_{xy}(\kappa\kappa')$  are defined as

$$C_{xy}(\kappa\kappa') = \sum_l \Phi_{xy}(l\kappa, 0\kappa') \exp 2\pi i \vec{k} \cdot [\vec{r}(0\kappa') - \vec{r}(l\kappa)] \quad (1)$$

where  $\Phi_{xy}(l\kappa, 0\kappa')$  is the potential energy of interaction between the particle  $\kappa'$  in the basis cell and  $\kappa$  in the  $l$ -th cell and

$$\Phi_{xy}(l\kappa, 0\kappa') = \left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_x(l\kappa) \partial u_y(0\kappa')} \right]_{\text{Equilibrium}}$$

where  $u_x(l\kappa)$  and  $u_y(0\kappa')$  are the displacement components.  $\vec{k}$  is the wave vector defined in reciprocal space by  $\vec{k} = \frac{1}{2r_0} (q_x, q_y, q_z)$  where the  $q$ 's satisfy the relations

$$0 \leq q_z \leq q_y \leq q_x \leq 1$$

$$0 \leq q_x + q_y + q_z \leq \frac{3}{2}.$$

The frequencies of the lattice for any wave vector are obtained by solving the determinant

$$|\omega^2 \delta_{\kappa\kappa}, \delta_{xy} - M_{xy}(\kappa\kappa')| = 0 \quad (2)$$

where

$$M_{xy}(\kappa\kappa') = \frac{-1}{(m_\kappa m_{\kappa'})^{\frac{1}{2}}} C_{xy}(\kappa\kappa') \quad (3)$$

and

$$M_{xy}(\kappa\kappa') = M_{yx}^*(\kappa'\kappa).$$

### 3. Short range force model

With SMITH<sup>6</sup>, we assume non-central interactions between nearest neighbour Zn and S atoms and central interaction between next nearest neighbours. The number of constants to describe these interactions reduce to 4,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu_1$  and  $\mu_2$  taking the symmetry of zinc blende into account.

The constants  $\alpha$  and  $\beta$  pertaining to nearest neighbour interactions have the same significance as in SMITH;  $\mu_1$  and  $\mu_2$  refer to the central interactions between Zn—Zn and S—S respectively. For the sake of simplicity, we assume  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ . The coupling coefficients in terms of these three constants  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\mu$  are

$$\left. \begin{aligned} {}^nC_{xx}(\kappa\kappa) &= -4[\alpha + \mu(2 - \cos \pi q_x \cos \pi q_y - \cos \pi q_z \cos \pi q_x)] \\ {}^nC_{xy}(\kappa\kappa) &= -4\mu \sin \pi q_x \sin \pi q_y. \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Cyclic interchange of  $x, y, z$  yield the other coefficients. Coefficients of the type  ${}^nC_{xy}(12)$  are given below\*.

\* The coefficients of the type  ${}^nC_{xy}(12)$  in SMITH's<sup>6</sup> paper are incorrect, a factor  $\exp \frac{\pi i}{2} (q_x + q_y + q_z)$  having been left out inadvertently. This will not cause any error in the frequencies of the lattice though the eigen vectors will be given incorrectly.



$$\begin{aligned}
{}^nC_{xx}(12) &= {}^nC_{yy}(12) = {}^nC_{zz}(12) \\
&= \alpha \left[ \exp \frac{\pi i}{2} (q_x + q_y + q_z) + \exp \frac{\pi i}{2} (q_z - q_x - q_y) + \right. \\
&\quad \left. - \exp \frac{\pi i}{2} (q_y - q_x - q_z) + \exp \frac{\pi i}{2} (q_x - q_y - q_z) \right], \\
{}^nC_{xy}(12) &= \beta \left[ \exp \frac{\pi i}{2} (q_x + q_y + q_z) + \exp \frac{\pi i}{2} (q_z - q_x - q_y) - \right. \\
&\quad \left. - \exp \frac{\pi i}{2} (q_y - q_x - q_z) - \exp \frac{\pi i}{2} (q_x - q_y - q_z) \right] \\
{}^nC_{yz}(12) &= \beta \left[ \exp \frac{\pi i}{2} (q_x + q_y + q_z) - \exp \frac{\pi i}{2} (q_z - q_x - q_y) - \right. \\
&\quad \left. - \exp \frac{\pi i}{2} (q_y - q_x - q_z) + \exp \frac{\pi i}{2} (q_x - q_y - q_z) \right] \\
{}^nC_{zx}(12) &= \beta \left[ \exp \frac{\pi i}{2} (q_x + q_y + q_z) - \exp \frac{\pi i}{2} (q_z - q_x - q_y) + \right. \\
&\quad \left. + \exp \frac{\pi i}{2} (q_y - q_x - q_z) - \exp \frac{\pi i}{2} (q_x - q_y - q_z) \right].
\end{aligned} \tag{4b}$$

The elastic constants are given by the same expressions as in SMITH<sup>6</sup>.

$$\left. \begin{aligned} C_{11} &= (\alpha + 8\mu)/2r_0 \\ C_{12} &= (2\beta - \alpha + 4\mu)/2r_0 \\ C_{44} &= (\alpha + 4\mu - \beta^2/\alpha)/2r_0. \end{aligned} \right\} \tag{5}$$

The Raman frequency  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  is given by

$$4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 = 4\alpha \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \tag{6}$$

COUTURE-MATHIEU and MATHIEU<sup>12</sup> have observed two Raman frequencies in zinc blende—one at  $274 \text{ cm}^{-1}$  arising from the transverse vibrations of zinc and sulphur lattices and another at  $349 \text{ cm}^{-1}$  arising

Table 1. Elastic constants of zinc blende

In units of $10^{11}$ dynes/cm <sup>2</sup>	VOIGT <sup>13</sup>	BHAGAVANTAM and SURYANARAYANA <sup>14</sup>	Prince and WOOSTER <sup>15</sup>
$C_{11}$	9.43	10.78	10
$C_{12}$	5.68	7.23	6.5
$C_{44}$	4.37	4.12	3.4

<sup>12</sup> COUTURE, L., MATHIEU and J. P. MATHIEU: C. R. Acad. Sci. Paris **236**, 371 (1953).

<sup>13</sup> VOIGT, W.: Nachrichten Göttingen 424 (1918).

<sup>14</sup> BHAGAVANTAM, S., and D. SURYANARAYANA: Proc. Ind. Acad. Sci. A **20**, 304 (1944).

<sup>15</sup> PRINCE, E., and W. A. WOOSTER: Acta crystallogr. **5**, 386 (1951).

from the longitudinal vibrations. The splitting of the frequencies is ascribed to the partly ionic nature of the bond. For the scheme employed here, we take the average of these two frequencies to be  $\tilde{\nu}$  i.e.,  $\tilde{\nu} = 317 \text{ cm}^{-1}$ .

In the table 1 are collected the elastic constants of zinc blende determined by different investigators.

The agreement between the different investigators is not good. Since our purpose is primarily to compare the effects of a short range and a long range force models, we can choose reasonable values of the elastic constants and use the same values for both the models. We shall see later how a comparison can be made with experiment.

From the Raman frequency and Eq. (6),  $\alpha$  comes out to be  $30.9 \times 10^3 \text{ dynes/cm}$ . Taking  $C_{11}$  as  $10.78 \times 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$  and using Eq. (5),  $\beta$  comes out to be  $27 \times 10^3 \text{ dynes/cm}$ . The value of  $\mu$  was chosen as  $3.4 \times 10^3 \text{ dynes/cm}$  to give  $C_{12} = 6.87 \times 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$  and  $C_{44} = 3.87 \times 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$  in reasonable agreement with the values in the table.

These values of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\mu$  were used in expressions (4) and the dispersion ( $\omega$  vs.  $|\vec{k}|$ ) relationships along [100], [111] and [110] directions were calculated by solving the determinant (2). The dispersion relations, are exhibited in Figs. 1 to 3 a, b.

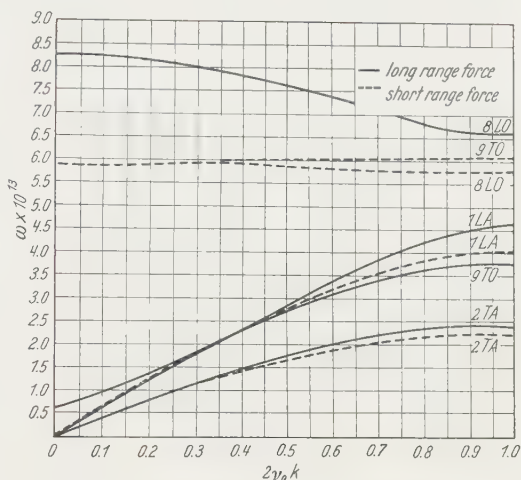


Fig. 1. Dispersion relation of ZnS along [100]

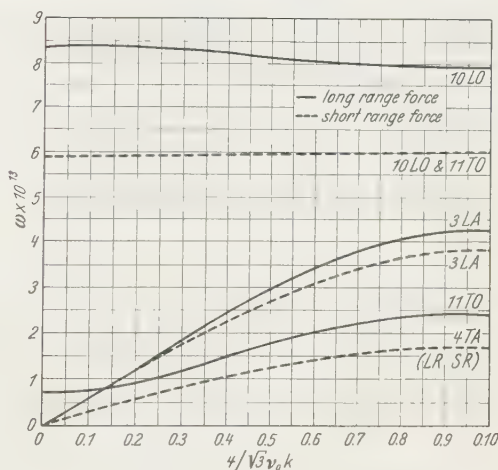


Fig. 2. Dispersion relation of ZnS along [111]

From these dispersion relations, the frequency distribution function  $g(\omega)$  was calculated using the HOUSTON's method as developed by BHATIA<sup>16</sup>. The distribution curve is plotted in Fig. 4.

Since the dispersion of the optical branches is very small, and the optical branches extend over a small range on the frequency scale, the  $g(\omega)$  curve for these branches is replaced by a rectangle of width  $0.68 \times 10^{13}$  radians/sec on the frequency scale and of a height which

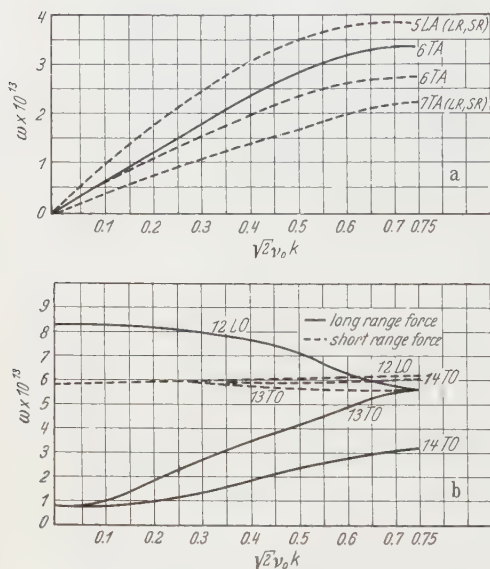


Fig. 3 a and b. Dispersion relation of ZnS along [110]. a Acoustic branches; b Optical branches

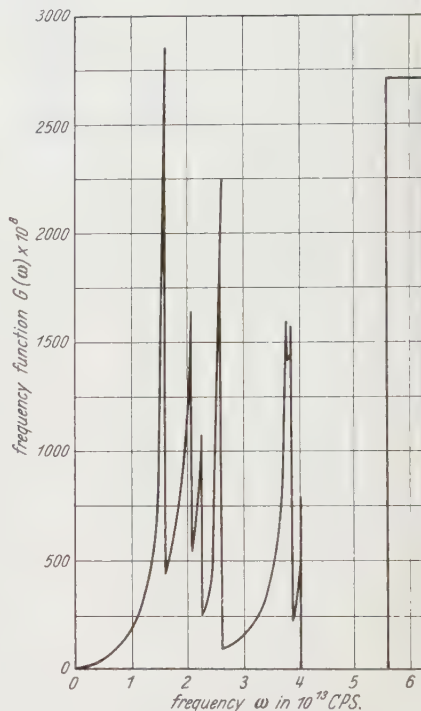


Fig. 4. Frequency Distribution curve for ZnS (short range force scheme)

makes the area of the rectangle equal to  $3N$  where  $N$  is the AVOGADRO'S Number.

The distribution curve was checked by graphically evaluating the second moment  $\mu_2$  and comparing it with the theoretical expression

$$\mu_2 = 2 \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (\alpha + 2\mu). \quad (7)$$

The values of  $\mu_4$  and  $\mu_6$  were evaluated graphically and are given in Table 2.

From the distribution curve, the specific heat was obtained by graphical integration and the equivalent  $\Theta - T$  curve is plotted in Fig. 5.

<sup>16</sup> BHATIA, A.B.: Phys. Rev. **98**, 1715 (1955).

The value of  $\Theta_0$  at  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  is  $332^\circ \text{K}$  and is checked with the aid of the elastic constants assumed and a nomogram given in LEIBFRIED<sup>17</sup>. The value of  $\Theta_\infty$  is given by

$$\Theta_\infty = \frac{\hbar}{k} \left( \frac{5\mu_2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{BLACKMAN}^{18}) \quad (8)$$

and is  $464^\circ \text{K}$ . The high temperature specific heat was also checked using the Thirring expansion with the moments  $\mu_2$ ,  $\mu_4$  and  $\mu_6$ .

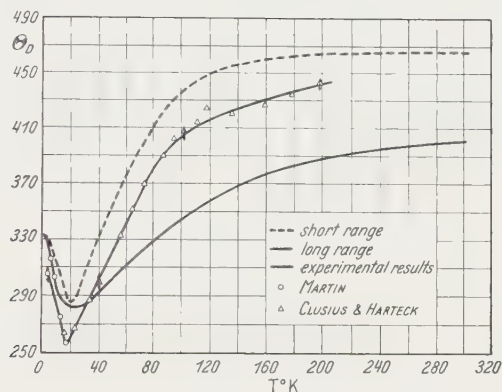


Fig. 5.  $\Theta$  vs.  $T$  Curve for ZnS

#### 4. Long range force

For taking into account the Coulomb contribution, an effective charge  $Ze$  is postulated on the ions. The coupling coefficients now consist of two parts

$$C_{xy}(\kappa\kappa') = {}^nC_{xy}(\kappa\kappa') + {}^cC_{xy}(\kappa\kappa'). \quad (9)$$

The non-Coulomb part  ${}^nC_{xy}(\kappa\kappa')$  is taken from the previous section. Using the notation given in KELLERMANN<sup>19</sup>, and SRINIVASAN<sup>20</sup>, the following expressions have been obtained for  ${}^cC_{xy}(\kappa\kappa')$ .

For  $\vec{k} = 0$ ,

$$\frac{v_a}{e_\kappa e_{\kappa'}} {}^cC_{xy}(\kappa\kappa') = \frac{4\pi}{3} \delta_{xy};$$

For  $\vec{k} \neq 0$ ,

$$\frac{v_a}{Z^2 e^2} {}^cC_{xy}(\kappa\kappa) = -G_{xy}(\kappa\kappa) + H_{xy}(l) + \frac{8e^3}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \delta_{xy} -$$

$$- \frac{v_a}{Z^2 e^2} {}^cC_{xy}(12) = -G_{xy}(12) + H_{xy}(n)$$

(10)

<sup>17</sup> LEIBFRIED, G.: Handbuch der Physik (FLÜGGE), Bd. 7/1, S. 104. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

<sup>18</sup> BLACKMAN, M.: Handbuch der Physik (FLÜGGE), Bd. 7/1, S. 325. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

<sup>19</sup> KELLERMANN, E.W.: Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **238**, 513 (1940).

<sup>20</sup> SRINIVASAN, R.: Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 566 (1958).

where

$$G_{xy}(\kappa\kappa) = 4\pi \sum_{\vec{h}} \frac{(\vec{h}_x + q_x)(\vec{h}_y + q_y)}{|\vec{h} + \vec{q}|^2} \exp - \frac{\pi^2}{4\epsilon^2} |\vec{h} + \vec{q}|^2$$

$$G_{xy}(12) = 4\pi \sum_{\vec{h}} \frac{(\vec{h}_x + q_x)(\vec{h}_y + q_y)}{|\vec{h} + \vec{q}|^2} \exp \left[ - \frac{\pi^2}{4\epsilon^2} |\vec{h} + \vec{q}|^2 - \frac{\pi i}{2} (h_x + h_y + h_z) \right]$$

$$H_{xy}(l) = 2 \sum_l \left[ -f(l) \delta_{xy} + g(l) \frac{l_x l_y}{|\vec{l}|^2} \right] \cos \pi(\vec{q} \cdot \vec{l})$$

$$H_{xy}(n) = 2 \sum_n \left[ -f(n) \delta_{xy} + g(n) \frac{n_x n_y}{|\vec{n}|^2} \right] \exp i \pi(\vec{q} \cdot \vec{n})$$

Here

$$f(l) = \frac{2\epsilon}{\pi^{\frac{1}{2}} |\vec{l}|^2} \exp - \epsilon^2 |\vec{l}|^2 + \frac{H(\epsilon |\vec{l}|)}{|\vec{l}|^3}$$

$$g(l) = 3f(l) + \frac{4\epsilon^3}{\pi^{\frac{1}{2}}} \exp - \epsilon^2 |\vec{l}|^2$$

$$H(x) = 1 - \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^x \exp(-t^2) dt.$$

The expressions for the elastic constants are now

$$\left. \begin{aligned} C_{11} &= 0.1255 \frac{Z^2 e^2}{2r_0^4} + (\alpha + 8\mu)/2r_0 \\ C_{12} &= -1.324 \frac{Z^2 e^2}{2r_0^4} + (2\beta - \alpha + 4\mu)/2r_0 \\ C_{44} &= -0.063 \frac{Z^2 e^2}{2r_0^4} + (\alpha + 4\mu)/2r_0 - C^2/D \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

where

$$C = 2.519 \frac{Z^2 e^2}{2r_0^5} - \beta/r_0^2$$

and

$$D = \left( 4\alpha - \frac{4\pi Z^2 e^2}{6r_0^3} \right) / 2r_0^3.$$

The Coulomb parts of the elastic constants are given by BLACKMAN<sup>21</sup> and checked by MERTEN<sup>11</sup>.

The expressions for the Raman frequencies are now

$$\left. \begin{aligned} 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_{\text{tr}}^2 &= \left( 4\alpha - \frac{4\pi Z^2 e^2}{6r_0^3} \right) \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \\ 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_{\text{long}}^2 &= \left( 4\alpha + \frac{8\pi Z^2 e^2}{6r_0^3} \right) \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

The splitting of the Raman frequency arises due to polarisation of the medium by the longitudinal wave<sup>22</sup>. We take the average of  $\tilde{\nu}_{\text{tr}}^2$  and  $\tilde{\nu}_{\text{long}}^2$  as the square of the frequency employed in the last section.

<sup>21</sup> BLACKMAN, M.: Phil. Mag. **3**, 831 (1958).

<sup>22</sup> LYDDANE, R.H., and K.F. HERZFELD: Phys. Rev. **54**, 846 (1938).



Using the three elastic constants and the Raman frequency, we get the following four equations in  $Z$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\mu$ .

$$\left. \begin{aligned} 3.05 Z^2 + \alpha' &= 30.9 \\ 1.48 Z^2 + \alpha' + 8\mu' &= 58.1 \\ -15.58 Z^2 + 2\beta' - \alpha' + 4\mu' &= 36.7 \\ -0.73 Z^2 + \alpha' + 4\mu' - \frac{(14.62 Z^2 - \beta')^2}{\left(\alpha' - \frac{\pi Z^2 e^2}{6r_0^3}\right)} &= 20.9 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

where  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\mu'$  are  $\alpha \times 10^{-3}$ ,  $\beta \times 10^{-3}$ ,  $\mu \times 10^{-3}$  respectively.

It is obvious that  $Z=0$  is a solution of these equations. In that case the values of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\mu$  are those arrived at in the last section. There is another set of solutions

$$\begin{aligned} Z^2 &= 3.35; & \beta &= 46.55 \times 10^3 \\ \alpha &= 20.73 \times 10^3; & \mu &= 4.07 \times 10^3. \end{aligned}$$

We note that the value of the effective charge we have deduced here, 1.83 e, is by far the largest value so far derived. Though this value is perhaps too high, for our purpose such a value is of advantage as the effects of the long range force will be more clearly exhibited in this case.

Using this value of  $Z$ , the Coulomb parts of the coupling coefficients were evaluated for various wave vectors along [100], [110] and [111] directions. The lattice sums thus evaluated can also be used for finding

the dispersion relations in calcium fluoride. The non-Coulomb parts are evaluated with the expressions (4a, b) with the new values of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\mu$ . The dispersion relations along [100], [111] and [110] directions have been calculated and depicted in Figs. 1 to 3 a, b. The  $g(\omega)$  curve is derived by the HOUSTON'S method as in the last section with the exception that no approximation has been made for the optical branches.

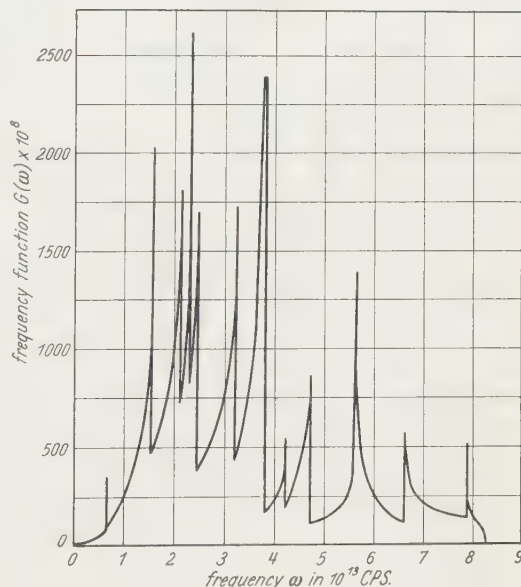


Fig. 6. Frequency distribution curve for ZnS (Long range force scheme)

The distribution curve is given in Fig. 6. The curve was checked by calculating the second moment. BLACKMAN<sup>23</sup> has shown that the Coulomb forces do not contribute to the second moment and so the expression for  $\mu_2$  in this case is the same as Eq. (7). The moments  $\mu_4$  and  $\mu_6$  are also calculated and are given in Table 2. Since we have used the same elastic constants  $\Theta_0$  is the same for both the models. Using Eq. (8),  $\Theta_\infty$  in this case comes out to be 406° K. The  $\Theta - T$  curve is plotted in Fig. 5. As before, the moments were used to check the high temperature specific heat using THIRRING's expansion.

### 5. Comparison of the two models

A comparison of the results on the two models reveals the following striking features.

1. The optical branches at (000) are split into two in the long range model and they exhibit a larger dispersion. This is characteristic of all ionic lattices and is in accordance with the results of MERTEN<sup>11</sup>.

2. The effect of the long range force, on the acoustic branches, if any, is only to raise these branches on the frequency scale over the S.R. force model. This is very predominant in one of the transverse acoustic modes (T.A. 6) along the [110] direction. MERTEN<sup>11</sup> has confined his calculations of the dispersion relations in ZnS only to the [100] and [111] directions and hence has missed this significant fact.

3. The frequency distribution curve in the S.R. model has a gap between the acoustic and optical parts. This range of forbidden frequencies arises due to the difference in masses of Zinc and sulphur. This gap is closed on the L.R. model. The frequency difference is bridged along the [110] direction by a transverse optical mode. In the presence of a Coulomb force, mass difference does not produce a forbidden band of frequencies. This is in agreement with the observations of SAYRE and BEAVER<sup>24</sup> on NaH and NaD. The  $g(\omega)$  curve has a lengthy tail in the L.R. model, a feature which is observed in all ionic crystals.

4. The moments of the frequency distribution function are lowered in the L.R. model. The lower the order of the moment, the larger is

Table 2. *Moments of the frequency distribution function in ZnS for the two models*

Moment	Value	
	Short Range	Long Range
$\mu_2$	$21.37 \times 10^{26}$ (Th $21.12 \times 10^{26}$ )	$16.58 \times 10^{26}$ (Th $16.18 \times 10^{26}$ )
$\mu_4$	$666.44 \times 10^{52}$	$553.7 \times 10^{52}$
$\mu_6$	$23940.20 \times 10^{78}$	$20760.0 \times 10^{78}$

<sup>23</sup> BLACKMAN, M.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **181**, 52 (1942).

<sup>24</sup> SAYRE, E. V., and J. J. BEAVER: J. Chem. Phys. **18**, 584 (1950).

this reduction. The table 2 gives  $\mu_2$ ,  $\mu_4$  and  $\mu_6$  for ZnS on the two models.

5. The  $\Theta - T$  curve in the L.R. model is flatter than in the S.R. model. While the difference between the curves on the two models is only slight till the minimum  $\Theta$  value is reached, it becomes progressively larger for higher temperatures.

## 6. Comparison with experiment

The experimental  $\Theta$  values of MARTIN<sup>10</sup> and CLUSIUS and HART-ECK<sup>9</sup> have been plotted in Fig. 5 and a smooth curve is drawn through them. The experimental accuracy in the  $\Theta$  values is indicated at three different temperatures along the curve by vertical arrows. MARTIN<sup>10</sup> observed a peak in the  $\Theta$  value at about 8° K. Below that temperature the  $\Theta$  values again decreased. This is rather surprising because such a peak has not been observed in other crystals of the diamond type. From the scatter of MARTIN's points at the lowest temperature, it is obvious that the reproducibility of his results was seriously affected by some cause at these temperatures.

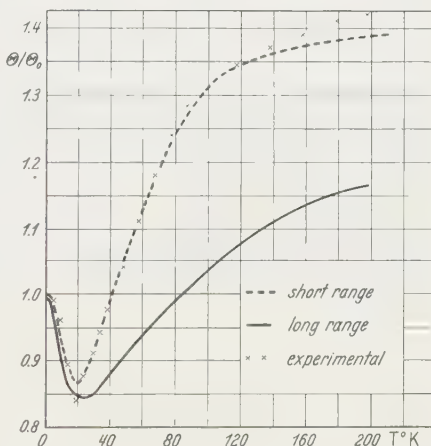


Fig. 7. Plot of  $(\Theta/\Theta_0)$  vs.  $T^\circ\text{K}$

A glance at Fig. 5 shows that the experimental curve appears to run parallel to the theoretical curve on the S.R. model. Hence the following method was adopted for comparison. A plot of  $(\Theta/\Theta_0)$  was made against temperature for the two theoretical curves. Since the  $\Theta_0$  value is not known with certainty for the experimental curve, the value of  $\Theta_0$  was derived by fitting experimental  $(\Theta/\Theta_0)$  at 15° K to the value for the S.R. curve. The value of  $\Theta_0$  derived thus was 309° K. It should be mentioned that MARTIN<sup>10</sup> has stated that the  $\Theta$  values appear to approach the limit 306° K. Using this value of  $\Theta_0$ ,  $(\Theta/\Theta_0)$  for the experimental curve was calculated at several temperatures and plotted as crosses in Fig. 7.

It is obvious from this figure that the experimental results fall almost exactly on the S.R. curve except at the highest temperatures where they appear to rise above the S.R. curve. From the ratio of  $\Theta_0(\text{Theor})$  to  $\Theta_0(\text{Expt})$  we can derive the values of the elastic constants

which would fit the experimental data. The values so derived are  $C_{11}=9.3$ ;  $C_{12}=6.0$ ;  $C_{44}=3.4 \times 10^{11}$  dynes/cm<sup>2</sup>. These values are found to be in agreement with PRINCE and WOOSTER'S<sup>15</sup> values within the limits of their accuracy.

Thus we find that the behaviour of the specific heat in ZnS is explained very satisfactorily by the short range model. We have definite evidence from the splitting of the Raman frequencies that for  $|\vec{k}|=0$ , there is an effective charge of  $0.88e^{25}$  on the ions. But such a charge would undoubtedly cause a lowering of value and this is certainly in disagreement with the observations on specific heat. With BROCKHOUSE and IYENGAR<sup>1</sup> and COCHRAN<sup>26</sup>, we may have to assume that the electron distribution and hence the effective charge may depend on the wave vector  $\vec{k}$ . It would be of interest to carry out neutron scattering experiments in ZnS if one could obtain crystals of sufficiently large size. More sophisticated models like that of COCHRAN (loc cit) could be worked out for this crystal only when we have information on the dispersion relations.

The authors are greatly indebted to Professor R. S. KRISHNAN for his kind interest and encouragement during the course of this work. One of the authors (R. S.) is grateful to the Government of India for the award of a National Research Fellowship.

<sup>25</sup> POULET, H.: Thesis Paris 1955.

<sup>26</sup> COCHRAN, W.: Phys. Rev. Lett. **2**, 495 (1959).

Aus dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung,  
Stuttgart

## **Zur Bestimmung von Deformationsstapelfehlern in kubisch-flächenzentrierten Metallen mit Röntgenstrahlen**

Von

MANFRED WILKENS

Mit 2 Figuren im Text

*(Eingegangen am 13. Januar 1960)*

Das eindimensionale Fehlordnungsproblem für Deformations-Stapelfehler in kubisch-flächenzentrierten Gittern wird mit einer Methode behandelt, bei der nicht, wie üblich, eine Lagestatistik der Atomschichten, sondern eine Abstandsstatistik der Stapelfehler zur Beschreibung des Fehlordnungszustandes herangezogen wird. Die Grundformeln für die Intensitätsverteilung im reziproken Gitter sind unabhängig von speziellen Annahmen über die Abstandsstatistik. Es ergeben sich einige Beziehungen zwischen dem Verlauf der Fourier-Koeffizienten der von Stapelfehlern beeinflussten Reflexe und der Abstandsstatistik. Diese Beziehungen können je nach erreichter Meßgenauigkeit zu qualitativen oder quantitativen Aussagen über den Verteilungszustand der Stapelfehler benützt werden.

### **I. Einleitung und Problemstellung**

Bei Metallen mit kubisch-flächenzentrierter Struktur und niedriger Stapelfehlerenergie entstehen bei der Verformung infolge der Aufspaltung von Versetzungen in Halbversetzungen Deformationsstapelfehler (siehe z. B. A. SEEGER<sup>1</sup>). Das sind solche zweidimensionale Gitterstörungen parallel der (dichtest gepackten) (111)-Ebenen, an denen die normale Stapelung ... $ABC$ ..., die sich im Normalfall nach jeder dritten Ebene wiederholt, durch einen falschen Schritt unterbrochen wird. Statt der Folge ... $ABCABC$ ... findet man dort ... $ABC|BCA$ ... Die Stapelfolge der beiden Ebenen, die dem senkrechten Strich unmittelbar benachbart sind, stellt einen Deformationsstapelfehler dar. Als einfache Kenngröße für einen mit Stapelfehlern behafteten Kristall nimmt man die Stapelfehlerdichte  $\alpha$ , die die Zahl der Stapelfehler pro Zahl der Atom-ebenen parallel der Stapelfehlerebene angibt.

Unter der Annahme, daß in jedem Teilchen (= Kohärenzbereich) nur eine der vier unabhängigen, dichtest gepackten Ebenen des kubisch flächenzentrierten Gitters mit Stapelfehlern behaftet ist (eindimensionale

---

<sup>1</sup> SEEGER, A.: Handbuch der Physik, Bd. VII/1. 1955.



Fehlordnung), und unter der weiteren Annahme, daß diese Stapelfehler statistisch unabhängig verteilt sind, hat M. S. PATERSON<sup>2</sup> die Intensitätsverteilung im reziproken Gitter in Abhängigkeit von der Stapelfehlerdichte  $\alpha$  ermittelt. Danach werden bestimmte Reflexe nicht beeinflusst, während andere Reflexe nach der einen oder nach der anderen Seite parallel der zur Stapelfehlerebene gehörigen Richtung im reziproken Gitter verschoben und symmetrisch verbreitert werden. Da diese Intensitätsverlagerungen nicht senkrecht auf dem Radiusvektor im reziproken Gitter stehen, ergeben sich auch über der Glanzwinkelkoordinate  $\Theta$  entsprechende Verlagerungen.

In Anwendung dieser Theorie haben zuerst B. E. WARREN und E. P. WAREKOIS<sup>3</sup> an Feilungen von Messinglegierungen aus der Verschiebung von Debye-Scherrer-Linien die Stapelfehlerdichte experimentell bestimmt. Ähnliche Messungen liegen vor von J. W. CHRISTIAN und J. SPREADBOROUGH<sup>4,5</sup>, R. E. SMALLMAN und K. H. WESTMACOTT<sup>6</sup> und C. N. J. WAGNER<sup>7</sup>. Letzterer teilt mit, daß die Debye-Scherrer-Linien von Messing-Feilung merklich unsymmetrisch verbreitert sind und daß bei einer gegebenen Substanz die Verschiebungen der einzelnen Linien bei Anwendung der Patersonschen Theorie zu merklich unterschiedlichen Stapelfehlerdichten führen. WAGNER nimmt auf Grund dieser Beobachtungen an, daß möglicherweise die eine Voraussetzung der Patersonschen Rechnungen — die statistisch unabhängige Verteilung der Stapelfehler — in Wirklichkeit nicht hinreichend erfüllt ist.

Es scheint deshalb von Interesse, den Einfluß von Stapelfehlern auf die Intensitätsverteilung im reziproken Gitter ohne diese Voraussetzung zu untersuchen. Das ist im Prinzip möglich durch Anwendung der Theorie der eindimensionalen Fehlordnung, die unter anderem von H. JAGODZINSKI<sup>8</sup> entwickelt wurde und für dichteste Kugelpackungen von R. GEVERS<sup>9</sup> auf den allgemeinen Fall eines „ $n$ -Schichten-Einflusses“ erweitert wurde.  $n$ -Schichten-Einfluß bedeutet: Hat eine beliebig herausgegriffene Schicht die Position  $A$ , so hat die nachfolgende Schicht die Position  $B$  oder  $C$  je nach der Stapelfolge der vorangegangenen  $n$  Schichten. Der Fehlordnungszustand wird dann durch  $2^{n-1}$  Nachfolgewahrscheinlichkeitsparameter beschrieben entsprechend den  $2^{n-1}$

<sup>2</sup> PATERSON, M. S.: J. Appl. Phys. **23**, 805 (1952).

<sup>3</sup> WARREN, B. E., u. E. P. WAREKOIS: Acta Metallurg. **3**, 473 (1955).

<sup>4</sup> SMALLMAN, R. E., u. K. H. WESTMACOTT: Phil. Mag. **2**, 669 (1957).

<sup>5</sup> CHRISTIAN, J. W., u. J. SPREADBOROUGH: Phil. Mag. **1**, 1069 (1956).

<sup>6</sup> CHRISTIAN, J. W., u. J. SPREADBOROUGH: Proc. Phys. Soc. B **70**, 1151 (1957).

<sup>7</sup> WAGNER, C. N. J.: Acta Metallurg. **5**, 427, 477 (1957).

<sup>8</sup> JAGODZINSKI, H.: Acta Crystallogr. **2**, 201, 208 (1949).

<sup>9</sup> GEVERS, R.: Acta Crystallogr. **7**, 740 (1954).

verschiedenen Möglichkeiten,  $n$  dichtest gepackte Ebenen zu stapeln. Führt man aber die Rechnung bis zu sehr hohen Schichtzahlen aus, so wird die Rechnung und die Auswertung der Experimente umständlich und unübersichtlich.

Es soll deswegen im folgenden untersucht werden,

1. ob es eine aus dem Experiment zu entnehmende Kenngröße gibt, die mit der Stapelfehlerdichte  $\alpha$  in einfacher Weise zusammenhängt, ohne daß bezüglich der Verteilung der Stapelfehler spezielle Annahmen gemacht werden müssen (bis auf die einschränkenden Bedingungen in Abschnitt II),

2. ob aus den experimentell zugänglichen Daten in einfacher Weise Aussagen über die Verteilung der Stapelfehler zu erhalten sind.

Zu dem Zweck wird das zugrundeliegende Problem der eindimensionalen Fehlordnung mit einer Methode behandelt, die sich von der in der Literatur bisher üblichen Methode dadurch unterscheidet, daß statt der Nachfolgewahrscheinlichkeitsparameter eine Abstandsstatistik der Stapelfehler zur Beschreibung des Fehlordnungszustandes herangezogen wird.

## II. Voraussetzungen und Abkürzungen

Für den Rechengang werden wie üblich folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Die Stapelfehlerebenen sind durch den ganzen Kristall hin ausgedehnt.

2. Nur eine der gleichwertigen Scharen dichtest gepackter Ebenen enthält Stapelfehler.

3. Der Abstand zwischen zwei fehlgestapelten Ebenen ist der gleiche wie zwischen zwei richtig gestapelten Ebenen.

4. Auch bei Legierungen sind alle Ebenen röntgenographisch gleichwertig, d.h. es tritt keine merkbare Entmischung an den Stapelfehlern auf.

Folgende Vektoren der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle werden als neue Einheitsvektoren angenommen:

$$\underline{a}_1 = \frac{1}{6} [\bar{1} \ 2 \ \bar{1}] \quad \underline{a}_2 = \frac{1}{2} [\bar{1} \ 0 \ 1] \quad \underline{a}_3 = \frac{1}{3} [1 \ 1 \ 1]$$

$\underline{a}_1$  und  $\underline{a}_3$  sind  $\frac{1}{3}$  der zugehörigen Decktranslationen des ungestörten Gitters.

Sind  $(hkl)$  die Netzebenenindizes der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle und  $(HKL)$  diejenigen, bezogen auf die neuen Einheits-

vektoren, so gilt folgende Transformationsgleichung:

$$\begin{aligned} 3H &= \frac{1}{2}h - k + \frac{1}{2}l \\ K &= -\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l \\ 3L &= h + k + l. \end{aligned}$$

Aus der Bedingung für mögliche Reflexe des ungestörten Gitters:  $h, k, l = \text{ungemischt}$  (entweder alle  $0 \bmod 2$  oder alle  $1 \bmod 2$ ), folgt für die  $(HKL)$  als Bedingung:

$$3H + K = 0 \bmod 2, \quad 3H + 3L = 0 \bmod 3, \quad 3H, K, 3L = 0 \bmod 1.$$

Die Stapelfehler treten in Ebenen senkrecht zur  $a_3$ -Achse auf. Entsprechend der Voraussetzung 1. seien alle  $(001)$ -Ebenen gleich groß und mögen insgesamt  $2XY$ -Atome enthalten, wobei  $X$  bzw.  $Y$  die Zahl der Elementarzellen in Richtung der  $a_1$ - bzw. der  $a_2$ -Achse angeben. (In der gewählten orthohexagonalen Aufstellung ist die Zelle basiszentriert.) Dann lautet die Strukturamplitude  $F_E$  einer einzelnen Ebene für  $L=0$

$$|F_E| = \psi = \left| F_{\text{Atom}} \{1 + (-1)^{3H+K}\} \frac{\sin 3\pi HX}{\sin 3\pi H} \cdot \frac{\sin \pi KY}{\sin \pi K} \right|.$$

Für den weiteren Rechengang nehmen wir nun an, daß  $X$  und  $Y$  hinreichend groß sind, so daß wesentliche Intensitäten nur auftreten, wenn  $3H$  und  $K = 0 \bmod 1$  sind. Um anzudeuten, daß  $3H$  und  $K$  hinfort als ganzzahlig angenommen werden, schreiben wir  $\mathbf{H}$  bzw.  $\mathbf{K}$ , während die Koordinate  $L$  weiterhin jeden Wert annehmen kann.

Wir bezeichnen als „Domäne“ den stapelfehlerfreien Bereich des Teilchens zwischen zwei benachbarten Stapelfehlern. Das Teilchen bestehe aus  $N$  einzelnen, durchnummerierten Domänen, es enthält demnach  $N-1$  Stapelfehler. Ist  $Z$  die Gesamtzahl der Schichten des Teilchens, so bestehen  $Z-1$  Möglichkeiten für Stapelfehler. Die Stapelfehlerdichte wird deshalb mit

$$\alpha = \frac{N-1}{Z-1} \quad (1)$$

definiert. Im allgemeinen kann diese Definition mit  $\alpha = N/Z$  angenähert werden. Die Zahl der Atomschichten der  $\nu$ -ten Domäne betrage  $n_\nu$ . In allen Domänen sind die Schichten im gleichen Stapelsinn gestapelt. Wir nehmen als normale Stapelung diejenige, bei der zwei benachbarte Ebenen innerhalb einer Domäne um den Vektor  $(a_1 + a_3)$  gegeneinander verschoben sind, während zwischen zwei fehlgestapelten Ebenen der Vektor  $(2a_1 + a_3)$  liegt. Zwillingslamellen erscheinen in dieser Definition als eine Anzahl unmittelbar aufeinander folgender Stapelfehler.

### III. Vorbereitende Rechnungen

Bezogen auf ein beliebiges Atom der ersten Schicht der  $\nu$ -ten Domäne als Ursprung des Koordinatensystems kann man die Strukturamplitude  $F_\nu$  der  $\nu$ -ten Domäne wie folgt schreiben:

$$F_\nu = \psi \sum_{n=0}^{\nu-1} \exp [2\pi i n (\mathbf{H} + L)] = \psi \frac{\exp [2\pi i n_\nu (\mathbf{H} + L)] - 1}{\exp [2\pi i (\mathbf{H} + L)] - 1}.$$

Der Ursprung der  $\nu$ -ten Domäne ist gegenüber dem Ursprung der ersten Domäne um den Vektor

$$\left\{ \sum_{p=1}^{\nu-1} n_p (\underline{a}_1 + \underline{a}_3) \right\} + (\nu - 1) \underline{a}_1$$

verschoben. Dabei berücksichtigt die Summe in  $\{ \}$  die normale Stapelung der Atomschichten in den vorangegangenen  $\nu - 1$  Domänen, während das letzte Glied von den vorangegangenen  $\nu - 1$  Stapelfehlern herrührt. Damit folgt für die Strukturamplitude  $F$  des ganzen Teilchens:

$$F = \psi \sum_{\nu=1}^N \exp \left[ 2\pi i \left\{ \sum_{p=1}^{\nu-1} n_p (\mathbf{H} + L) + (\nu - 1) \mathbf{H} \right\} \right] \frac{\exp [2\pi i n_\nu (\mathbf{H} + L)] - 1}{\exp [2\pi i (\mathbf{H} + L)] - 1}. \quad (2)$$

(Dabei ist zu beachten, daß  $\sum_{p=1}^{\nu-1} n_p = 0$  für  $\nu = 1$ .)

Bei der Bildung von  $|F|^2$  wird der allen Summanden gemeinsame Nenner auf die linke Seite gebracht.

$$\left. \begin{aligned} & |F|^2 \frac{1}{\psi^2} [\exp [2\pi i (\mathbf{H} + L)] - 1] [\exp [-2\pi i (\mathbf{H} + L)] - 1] \\ &= 2 |F|^2 \frac{1}{\psi^2} [1 - \cos 2\pi (\mathbf{H} + L)] \\ &= \sum_{\nu=1}^N \sum_{\mu=1}^N \exp \left\{ 2\pi i \sum_{p=1}^{\nu-1} n_p (\mathbf{H} + L) + (\nu - 1) \mathbf{H} \right\} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ -2\pi i \sum_{q=1}^{\mu-1} n_q (\mathbf{H} + L) - (\mu - 1) \mathbf{H} \right\} \times \\ &\quad \times [\exp [2\pi i n_\nu (\mathbf{H} + L)] - 1] \cdot [\exp [-2\pi i n_\mu (\mathbf{H} + L)] - 1]. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die rechte Seite muß nun für verschiedene  $\nu, \mu$  betrachtet werden

1.  $\nu = \mu$ . Man erhält

$$2 \sum_{\nu=1}^N [1 - \cos 2\pi n_\nu (\mathbf{H} + L)].$$

2a.  $\nu = \mu - s$ . Man erhält

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu=1}^{N-s} \exp 2\pi i s \mathbf{H} \left[ \exp \left\{ 2\pi i \sum_{p=\nu+1}^{\nu+s} n_p (\mathbf{H} + L) \right\} - \exp \left\{ 2\pi i \sum_{\nu}^{\nu+s} n_p (\mathbf{H} + L) \right\} \right. \\ & \quad \left. - \exp \left\{ 2\pi i \sum_{\nu+1}^{\nu+s-1} n_p (\mathbf{H} + L) \right\} + \exp \left\{ 2\pi i \sum_{\nu}^{\nu+s-1} n_p (\mathbf{H} + L) \right\} \right]. \end{aligned}$$

2b.  $\nu - s = \mu$ . Man erhält den zu 2a konjugiert komplexen Wert. Gl. (3) läßt sich dann wie folgt schreiben:

$$|F|^2 \frac{1}{\psi^2} [1 - \cos 2\pi(\mathbf{H} + L)] = \sum_{\nu=1}^N [1 - \cos 2\pi n_{\nu}(\mathbf{H} + L)] + \left. \begin{aligned} &+ \sum_{s=1}^{N-1} \sum_{\nu=1}^{N-s} \left[ \cos 2\pi \left( \sum_{p=1}^{\nu+s} n_p(\mathbf{H} + L) + s\mathbf{H} \right) - \right. \\ &\quad \left. \cos 2\pi \left( \sum_{p=1}^{\nu+s} n_p(\mathbf{H} + L) + s\mathbf{H} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \cos 2\pi \left( \sum_{p=1}^{\nu+s-1} n_p(\mathbf{H} + L) + s\mathbf{H} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \cos 2\pi \left( \sum_{p=1}^{\nu+s-1} n_p(\mathbf{H} + L) + s\mathbf{H} \right) \right] \\ &\quad \left( \sum_{p=\nu+1}^{\nu+s-1} n_p = 0 \quad \text{für } s = 1 \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Um Gl. (4) handhabbar zu machen, müssen jetzt gewisse Wahrscheinlichkeitsfunktionen eingeführt werden, die im nächsten Abschnitt näher erläutert werden.

#### IV. Erläuterung der Fehlordnungswahrscheinlichkeitsfunktionen

$W_1(n)$  ist die Wahrscheinlichkeit, mit der eine beliebig herausgegriffene Domäne aus  $n$  Atomschichten besteht.

Allgemein:  $W_s(n)$  ist die Wahrscheinlichkeit, mit der  $s$  beliebige, aber unmittelbar aufeinander folgende Domänen aus insgesamt  $n$  Schichten bestehen.

Die Funktionen  $W_s$  sind also nur für ganzzahlige Argumente definiert. Weiterhin gilt

$$\sum_{n=1}^{\infty} W_s(n) = 1, \quad W_s(n) = 0 \quad \text{für } 0 \leq n \leq s-1 \quad \text{und } n > Z.$$

Die mittlere Atomschichtzahl pro Domäne beträgt

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} n W_1(n).$$

Definiert man

$$\overline{s\bar{n}} = \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot W_s(n),$$

so gilt die Beziehung

$$\overline{s\bar{n}} = s \cdot \bar{n}$$



wegen des „Randeinflusses“ für ein gegebenes Teilchen mit einer endlichen Zahl von Domänen nicht allgemein. Streng gilt aber:

$$W_N(n) = \begin{cases} 1 & \text{für } n = N \cdot \bar{n} = Z \\ 0 & \text{für } n \neq Z. \end{cases} \quad (5)$$

Es lassen sich noch einige weitere Aussagen über die Funktionen  $W_s(n)$  machen. Sind z.B. die Stapelfehler statistisch unabhängig verteilt, d.h. „wissen“ sie nichts voneinander, so sind die  $W_s(n)$  bei vorgegebener Stapelfehlerdichte  $\alpha$  eindeutig festgelegt. Wir bezeichnen sie mit  $W_s^*(n)$ . Man erhält nach einfachen Überlegungen

$$W_1^*(n) = \left( \frac{\alpha'}{1 - \alpha'} \right) (1 - \alpha')^n; \quad \alpha' = \frac{N}{Z} = \frac{1}{\bar{n}} \approx \alpha. \quad (6a)$$

Die  $W_s(n)$  mit  $s \geq 2$  ergeben sich aus  $W_1(n)$  durch  $(s-1)$ -fache Faltungssummation.

$$\left. \begin{aligned} W_s^*(n) &= \sum_{m=1}^{n-1} W_{s-1}^*(n-m) W_1^*(m) \\ &= \left( \frac{\alpha'}{1 - \alpha'} \right)^s (1 - \alpha')^n \binom{n-1}{s-1}. \end{aligned} \right\} \quad (6b)$$

Diese Gleichungen gelten allerdings nur solange  $s \ll N$  ist. Kommt  $s$  in die Größenordnung von  $N$ , so wird die Zahl der statistischen Elemente zu klein, um Aussagen allgemeiner Art zu formulieren.

Besteht hingegen Wechselwirkung irgendwelcher Art zwischen den Stapelfehlern, so kann man in erster Näherung annehmen, daß ein Stapelfehler nur bis zum nächst benachbarten Stapelfehler „sieht“. In diesem Fall ist  $W_1(n)$  durch  $\alpha$  und durch die Art der Wechselwirkung bestimmt, während sich die übrigen  $W_s(n)$  durch Faltungssummen aus  $W_1(n)$  ergeben. Ganz entsprechende Ansätze lassen sich machen für den Fall, daß die Stapelfehler noch weiter als bis zum nächsten (Stapelfehler-) Nachbarn „sehen“ können.

## V. Die Intensitätsverteilung für den allgemeinen Fall

Unter Verwendung der Funktionen  $W_s(n)$  kann Gl. (4) weiter aufgeschlüsselt werden, indem man z.B. wie folgt schreibt:

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu=1}^{N-s} \cos 2\pi \left( \sum_{p=\nu+1}^{\nu+s} n_p (\mathbf{H} + \mathbf{L}) + s \mathbf{H} \right) \\ &= (N-s) \sum_{n=1}^{\infty} W_s(n) \cos 2\pi (n (\mathbf{H} + \mathbf{L}) + s \mathbf{H}). \end{aligned}$$

Schreibt man nach diesem Verfahren alle Glieder in Gl. (4) um und ordnet nach den Funktionen  $W_s(n)$ , so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} |F|^2 \frac{1}{\psi^2} [1 - \cos 2\pi(\mathbf{H} + L)] &= N - (N-1) \cos 2\pi \mathbf{H} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{s=1}^N W_s(n) \{ - (N-s+1) \cos 2\pi(n(\mathbf{H} + L) + (s-1)\mathbf{H}) + \\ &+ 2(N-s) \cos 2\pi(n(\mathbf{H} + L) + s\mathbf{H}) - \\ &- (N-s-1) \cos 2\pi(n(\mathbf{H} + L) + (s+1)\mathbf{H}) \} - \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} W_N(n) \cos 2\pi(n(\mathbf{H} + L) + (N+1)\mathbf{H}). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

In der Doppelsumme ist der Einfachheit halber ein Glied mehr enthalten, als der Gl. (4) entspricht. Es mußte deswegen anschließend wieder abgezogen werden.

Wir betrachten nun Reflexe mit  $\mathbf{H} = 0 \bmod 1$ . Dann ist in Gl. (7) hinter der Doppelsumme die  $\{ \} = 0$ , und man erhält bei Anwendung von Gl. (5):

$$|F|^2 \frac{1}{\psi^2} = \frac{1 - \cos 2\pi Z(\mathbf{H} + L)}{1 - \cos 2\pi(\mathbf{H} + L)} = \frac{\sin^2 \pi Z(\mathbf{H} + L)}{\sin^2 \pi(\mathbf{H} + L)}.$$

Das gleiche Ergebnis würde man auch bei einer fehlerfreien Stapelung von insgesamt  $Z$  Schichten erhalten. Reflexe mit  $\mathbf{H} = 0 \bmod 1$  werden also, wie zu erwarten war, von den Stapelfehlern nicht beeinflusst. Die folgenden Rechnungen beziehen sich deswegen nur noch auf Reflexe mit  $\mathbf{H} = \pm \frac{1}{3} \bmod 1$ . Treten hinfort doppelte Vorzeichen auf, so soll das obere (untere) Vorzeichen für  $\mathbf{H} = +\frac{1}{3} \bmod 1$  ( $-\frac{1}{3} \bmod 1$ ) gelten.

Führen wir nun statt  $|F|^2$  der Einfachheit halber eine normierte Intensität  $I$  ein,

$$|F|^2 = \psi^2 Z \cdot I; \quad \int_0^1 I dL = 1, \quad (8)$$

und berücksichtigen, daß

$$\cos 2\pi \mathbf{H} = -\frac{1}{2}, \quad \sin 2\pi \mathbf{H} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{3} \quad \text{für } \mathbf{H} = \pm \frac{1}{3} \bmod 1,$$

so läßt sich Gl. (7) als Fourier-Reihe schreiben.

$$\left. \begin{aligned} I \cdot [1 - \cos 2\pi(\mathbf{H} + L)] &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [K_a(n) \cos 2\pi n(\mathbf{H} + L) + K_b(n) \sin 2\pi n(\mathbf{H} + L)] \\ K_a(0) &= \frac{3N-1}{2Z} \\ K_a(n) &= K_a(-n) = -\frac{3}{4Z} \sum_{s=1}^N \begin{pmatrix} N-s+1 \\ N-s-1 \\ -2N+2s \end{pmatrix} W_s(n) - \\ &- \frac{1}{2} W_N(n) \cos 2\pi(N+1)\mathbf{H} \end{aligned} \right\} \quad (9a)$$

$$K_b(n) = -K_b(-n) = \pm \frac{\sqrt{3}}{4Z} \sum_{s=1}^N \begin{pmatrix} -3N+3s+1 \\ +3N-3s+1 \\ -2 \end{pmatrix} W_s(n) + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1}{2} W_N(n) \sin 2\pi(N+1)\mathbf{H} \\ &n > 0; \quad \text{die Werte in der ( ) gelten für } \begin{pmatrix} s = 1 \bmod 3 \\ s = 2 \bmod 3 \\ s = 0 \bmod 3 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\}$$

Gl. (9) ist die Fourier-Darstellung der mit  $(1 - \cos 2\pi(\mathbf{H} + L))$  multiplizierten (normierten) Streuintensitätsverteilung längs der  $L$ -Koordinate,

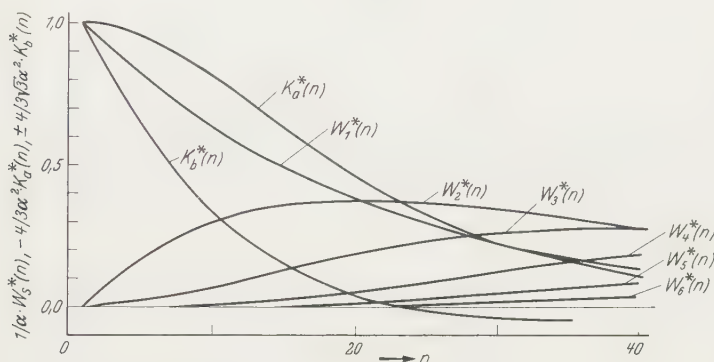


Fig. 1. Die Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $W_s^*(n)$  nach Gl. (6) und die Krümmungskoeffizienten  $K_a^*(n)$ ,  $K_b^*(n)$  nach Gl. (6) und (9b), für  $\alpha = 0,05$

wobei die Fourier-Koeffizienten (nur für ganzzahlige  $n$  definiert) in verhältnismäßig einfacher Weise aus den Wahrscheinlichkeitsfunktionen  $W_s(n)$  dargestellt sind. Für  $N$  groß gegen 1 und gegen  $s$  kann die Darstellung offenbar noch weiter vereinfacht werden.

$$\left. \begin{aligned} K_a(0) &\cong \frac{3}{2} \alpha; \\ K_a(n) &\cong -\frac{3}{4} \alpha [W_1(n) + W_2(n) - 2W_3(n) + \\ &\quad + W_4(n) + W_5(n) - 2W_6(n) + \dots] \\ K_b(n) &\cong \pm \frac{3\sqrt{3}}{4} \alpha [W_1(n) - W_2(n) + W_4(n) - W_5(n) + \dots]; \\ &n > 0. \end{aligned} \right\} \quad (9b)$$

Der Verlauf der Koeffizienten bei statistisch unabhängiger Verteilung der Stapelfehler ( $K_a^*(n)$ ,  $K_b^*(n)$ ) in Abhängigkeit von  $n$  ist in Fig. 1 angegeben.

Wir fragen nun nach der Fourier-Darstellung von  $I$ . Geht man mit dem Ansatz

$$I = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [A(n) \cos 2\pi n(\mathbf{H} + L) + B(n) \sin 2\pi n(\mathbf{H} + L)] \quad (10)$$

in Gl. (9), so folgt nach einigen Umrechnungen

$$\left. \begin{aligned} K_a(n) &= A(n) - \frac{1}{2} (A(n-1) + A(n+1)) \\ K_b(n) &= B(n) - \frac{1}{2} (B(n-1) + B(n+1)) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} A(n) &= -2 \sum_{r=n}^{\infty} (r-n) K_a(r) \\ B(n) &= -2 \sum_{r=n}^{\infty} (r-n) K_b(r) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Gl. (11) legt nahe, die Koeffizienten  $K_a$  und  $K_b$  als die zu den  $A$  und  $B$  gehörigen Krümmungskoeffizienten zu bezeichnen.

Unter Benützung der Symmetrieeigenschaften der Koeffizienten kann man Gl. (12) etwas umformulieren, um die bis ins Unendliche gehende Summation zu vermeiden.

$$\left. \begin{aligned} A(n) &= A(-n) = A(0) - n K_a(0) - 2 \sum_{r=1}^n (n-r) K_a(r) \\ B(n) &= -B(-n) = n B(1) - 2 \sum_{r=1}^n (n-r) K_b(r) \\ 0 \leq n < \infty, \quad \sum_{r=1}^n &= 0 \quad \text{für } n=0 \quad \text{und } n=1. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Wegen der Normierung von  $I$  in Gl. (8) ergibt sich  $A(0) = 1$ . Mit  $K_a(0)$  aus Gl. (9) und der Definition von  $\alpha$  in Gl. (4) folgt

$$A(1) = A(0) - K_a(0) = 1 - \frac{3N-1}{2Z} = \left(1 - \frac{3}{2}\alpha\right)\left(1 - \frac{1}{Z}\right).$$

Summiert man  $B(1)$  nach Gl. (12) mit Hilfe von Gl. (9) auf, so folgt

$$B(1) = \mp \frac{1}{2} \frac{(3N-1)}{Z} = \mp \frac{1}{2} \alpha \left(1 - \frac{1}{Z}\right).$$

Die ersten beiden Fourier-Koeffizienten sind demnach (abgesehen von dem Faktor, der den Teilchengrößeneffekt beschreibt) eindeutig durch die Stapelfehlerdichte  $\alpha$  des Teilchens festgelegt. Diese Koeffizienten hängen nicht von der Verteilung der Stapelfehler ab. [Dieses Ergebnis folgt auch sofort, wenn man die Strukturamplitude nicht wie in Gl. (2) durch Aufsummierung einzelner Domänen sondern wie üblich durch Aufsummierung der einzelnen Schichten darstellt.]

Gl. (8) und (9) bzw. Gl. (10) und (13) geben unter den in II. gemachten Voraussetzungen die Intensitätsverteilung im reziproken Gitter in allgemeinsten Form.

Während bei einer reinen Teilchengrößenverbreiterung bekanntlich der zweite Differenzenquotient der  $A(n)$  direkt die Verteilungsfunktion der Teilchengrößen ergibt<sup>10</sup>, ist hier der Zusammenhang zwischen dem zweiten Differenzenquotienten und den Wahrscheinlichkeitsfunktionen für die Domänengrößen etwas komplizierter, da zwischen den Streuamplituden  $F_r$  der einzelnen Domänen innerhalb eines Teilchens Phasenbeziehungen bestehen.

## VI. Erweiterung vom Einteilchen- zum Vielteilchenproblem. Bestimmung der mittleren Stapelfehlerdichte

Die Definition der Stapelfehlerdichte  $\alpha$  in Gl. (1) bezieht sich auf ein Teilchen (= Kohärenzbereich). Im Experiment wird aber über viele Teilchen gemittelt. Das Teilchen  $r$  habe die Stapelfehlerdichte  $\alpha_r$  und trage mit dem Bruchteil  $t_r$  zur Gesamtintensität bei. Dann kann man

$$\bar{\alpha} = \sum_r t_r \alpha_r; \quad \sum_r t_r = 1$$

als mittlere Stapelfehlerdichte definieren. Es soll nun kurz untersucht werden, wie  $\bar{\alpha}$  aus dem Experiment entnommen werden kann. Dabei bezieht sich das Folgende vorerst nur auf Untersuchungen an Einkristallen mit nur einem betätigtem Gleitsystem.

Der unverformte Einkristall ergebe eine (normierte) Intensitätsverteilung längs der  $L$ -Koordinate, die nach Berücksichtigung des Lorentz-Faktors, des Polarisationsfaktors, des Dispersionsfaktors etc. durch folgende, komplex angesetzte Fourier-Reihe dargestellt werden kann:

$$R_0(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{G}_0(n) \exp(-2\pi i n x); \quad \mathfrak{G}_0(0) = 1.$$

Dabei ist der Einfachheit halber das Argument ( $H+L$ ) durch  $x$  ersetzt worden.

$R_0(x)$  ist gegeben durch die Instrumentalverbreiterung, die Spektralverbreiterung und den kleinen Beitrag, den auch der unverformte Kristall zur Verbreiterung beiträgt.

Nach der Verformung enthalten die Teilchen neben den Stapelfehlern Gitterverzerrungen. Die dadurch bewirkte Intensitätsverbreiterung wird für den betrachteten Reflex und für das Teilchen  $r$  beschrieben

<sup>10</sup> BERTAUT, E. F.: Acta Crystallogr. **3**, 14 (1950).



durch die Fourier-Reihe;

$$V_r(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{P}_r(n) \exp(-2\pi i n x); \quad \mathfrak{P}_r(0) = 1.$$

Das Teilchen  $r$  mit dem Intensitätsbeitrag  $t_r$  enthalte die Stapelfehler dichte  $\alpha_r$ . Die durch die Stapelfehler und durch die Teilchengröße  $Z_r$  bewirkte Verbreiterung und Verlagerung der Intensität wird beschrieben durch die Fourier-Reihe:

$$I_r(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{U}_r(n) \exp(-2\pi i n x); \quad \mathfrak{U}(n) = A(n) + iB(n) \text{ nach Gl. (13).}$$

Man beobachtet dann die Intensitätsverteilung

$$R(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{G}(n) \exp(-2\pi i n x) = R_0 * \left( \sum_r t_r V_r * I_r(x) \right)$$

[\* = Faltungssymbol,  $f * g(x) = \int f(x-y) g(y) dy$ . Die Fourier-Transformierte des Faltungsintegrals ist gleich dem Produkt der Fourier-Transformierten der zu faltenden Funktionen.] Man erhält also

$$\mathfrak{G}(n) = \mathfrak{G}_0(n) \left( \sum_r t_r \mathfrak{P}_r(n) \cdot \mathfrak{U}_r(n) \right).$$

Bezüglich der Verzerrungsverbreiterung nehmen wir an, daß diese in guter Näherung symmetrisch ist. Das steht in Übereinstimmung mit experimentellen Erfahrungen (z.B. B.E. WARREN und B.L. AVERBACH<sup>11</sup>) und mit den Rechnungen von A. J.C. WILSON<sup>12</sup> und T. SUZUKI<sup>13</sup> bezüglich des Einflusses von Schrauben- bzw. Stufenversetzungen auf die Intensitätsverteilung im reziproken Gitter. Schreibt man

$$\mathfrak{G}(n) = |\mathfrak{G}(n)| \exp(i\varphi_{g,n})$$

und entsprechend für die übrigen komplexen Koeffizienten, so folgt

$$\frac{|\mathfrak{G}(n)|}{|\mathfrak{G}_0(n)|} \exp(i(\varphi_{g,n} - \varphi_{g_0,n})) = \sum_r t_r |\mathfrak{P}_r(n)| |\mathfrak{U}_r(n)| \exp(i\varphi_{a,r,n}). \quad (14)$$

Alle experimentell zugänglichen Größen stehen links. Hier interessiert die Gleichung für  $n=1$ . Dann ist aus der linken Seite die Phasenwinkel-differenz zu entnehmen.

$$\varphi_{g,1} - \varphi_{g_0,1} = \arctg \frac{\int R(x) \sin 2\pi x dx}{\int R(x) \cos 2\pi x dx} - \arctg \frac{\int R_0(x) \sin 2\pi x dx}{\int R_0(x) \cos 2\pi x dx}. \quad (15)$$

<sup>11</sup> WARREN, B.E., and B.L. AVERBACH: J. Appl. Phys. **21**, 595 (1950); **23**, 4 (1952).

<sup>12</sup> WILSON, A. J.C.: Acta Crystallogr. **5**, 318 (1952).

<sup>13</sup> SUZUKI, T.: Unveröffentlicht.

Für die rechte Seite in Gl. (14) kann man in guter Näherung annehmen, daß  $\mathfrak{P}_r(1) = 1$  ist.  $[\mathfrak{P}_r(n)]$  weicht erst für höhere  $n$  merklich von 1 ab.] Dann steht rechts unter Vernachlässigung von kleinen Gliedern der Art  $1/Z$  und  $\alpha/Z$

$$\left. \begin{aligned} \sum_r t_r |\mathfrak{A}_r(1)| \exp(i\varphi_{a,r,1}) &= \overline{\mathfrak{A}(1)} \exp(i\overline{\varphi_{a,1}}) \\ \overline{\varphi_{a,1}} &= \arctg \frac{\overline{A(1)}}{B(1)} = \mp \arctg \frac{\sqrt{3}\bar{\alpha}}{2-3\bar{\alpha}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Man erhält also aus Gl. (14), (15) und (16)

$$\varphi_{g,1} - \varphi_{g_0,1} = \overline{\varphi_{a,1}} = \mp \arctg \frac{\sqrt{3}\bar{\alpha}}{2-3\bar{\alpha}}. \quad (17)$$

Die Veränderung des ersten Phasenwinkels durch die Verformung ergibt die mittlere Stapelfehlerdichte  $\bar{\alpha}$ .

Unter der Voraussetzung, daß die Stapelfehler statistisch unabhängig verteilt sind, beträgt nach PATERSON<sup>2</sup> die Schwerpunktsverschiebung längs der  $L$ -Koordinate in der hier angewandten Schreibweise

$$2\pi \left\{ \frac{\int R(x) x dx}{\int R(x) dx} - \frac{\int R_0(x) x dx}{\int R_0(x) dx} \right\} = 2\pi \overline{\Delta L^*} = \mp \arctg \frac{\sqrt{3}\bar{\alpha}}{2-3\bar{\alpha}}. \quad (18)$$

Man erkennt leicht, daß die Definition der Schwerpunktsverschiebung [linke Seite in Gl. (18)] bei geringen Stapelfeherdichten mit der Definition der Veränderung des ersten Phasenwinkels [Gl. (15)] gleichwertig ist. Ist nämlich  $R(x)$  nur in dem Bereich wesentlich von Null verschieden, wo man  $\sin 2\pi x = 2\pi x$  und  $\cos 2\pi x = 1$  setzen kann [für  $R_0(x)$  versteht sich das von selber], so gehen die beiden Definitionen ineinander über und ergeben die gleiche Stapelfeherdichte.

Man kann daraus schließen, daß bei Pulverpräparaten (Feilungen) bei denen die Stapelfehler eines Teilchens sich nur mehr oder minder gleichmäßig auf die vier dichtest gepackten Ebenen verteilen und die einzelnen Komponenten einer Debye-Scherrer-Linie in verschiedener Weise auf die Stapelfehler reagieren, die Messung der Schwerpunktsverschiebung (WARREN und WAREKOIS<sup>3</sup>) auch dann zu verlässlichen Resultaten führt, wenn merkliche Abweichungen von einer statistisch unabhängigen Verteilung der Stapelfehler vorliegen, sofern eine Abschätzung der Intensitätsverteilung zeigt, daß die Veränderung des ersten Phasenwinkels mit der Schwerpunktsverschiebung gleichwertig ist. Grundsätzlich scheint aber zur Bestimmung von  $\bar{\alpha}$  die Gl. (17) günstiger zu sein als Gl. (18), da bei der Bestimmung des ersten Phasenwinkels die Gewichtsfunktionen der Integration in Gl. (15) für  $x$  weitab vom Reflex merklich geringere Werte annehmen als die Gewichtsfunktionen in Gl. (18). Meßfehler als Folge einer falschen Annahme des

zwar in jedem Teilchen, das zur Intensität beiträgt, eine statistisch unabhängige Verteilung vorliegt, die Teilchen aber unterschiedliche Stapelfehlerdichten haben. Eine Tendenz zur Entmischung kann gleichzeitig mit der Einhaltung eines Mindestabstandes verbunden sein. Auch für diesen Fall lassen sich entsprechend dem unter 2. und 3. Gesagtem leicht Aussagen über den Verlauf der Koeffizienten  $A(n)$  und  $B(n)$  machen.

Je nach erreichter Meßgenauigkeit lassen sich diese mehr qualitativen Aussagen über die Verteilung der Stapelfehler durch quantitative Aussagen ergänzen, indem man etwa versucht, die gemessenen  $A(n)$ ,  $B(n)$  durch vorgegebene  $W_s(n)$  ( $s = 1, 2, 3 \dots$ ) darzustellen.

Nun ist die Separierung der Verzerrungsverbreiterung von der Stapelfehler- und Teilchengrößenverbreiterung nur dann möglich, wenn mindestens zwei Ordnungen desselben Reflexes beobachtet werden können. Es soll deswegen noch erwähnt werden, daß auch ohne explizite Bestimmung der  $A(n)$  und  $B(n)$  Aussagen über die Verteilung der Stapelfehler gemacht werden können, sofern man wie üblich annimmt, daß zwischen den Stapelfehlern und den Gitterverzerrungen keine ausgesprochene räumliche Abhängigkeit besteht (was sicherlich nur näherungsweise zutrifft!).

Dann folgt direkt aus Gl. (14) und (16)

$$\varphi_{g,n} - \varphi_{g_0,n} = \overline{\varphi_{a,n}}.$$

Bei statistisch unabhängiger Verteilung gilt nach Gl. (20)

$$\varphi_{a,n}^* = n \cdot \arctg \frac{\sqrt{3} \alpha}{2 - 3 \alpha}.$$

Im Falle völlig geordneter Verteilung der Stapelfehler gilt die lineare Beziehung in Gl. (19) bis zu  $n \approx \bar{n} \approx 1/\alpha$ , oder

$$\varphi_{a,n}|_{\text{geordnet}} = \arctg \frac{\sqrt{3} n \cdot \alpha}{2 - 3 n \alpha} > \varphi_{a,n}^*.$$

Man kann daraus ganz allgemein schließen: Liegen die experimentell gefundenen Phasenwinkel oberhalb  $\varphi_{a,n}^*$ , so kann man auf eine Tendenz zur Ordnung schließen, während im umgekehrten Fall eine Tendenz zur Entmischung angedeutet wird.

WAGNER<sup>7</sup> hat die von ihm gefundene unsymmetrische Verbreiterung der Debye-Scherrer-Linien bei Messing-Pulverpräparaten als Folge einer sehr feinlamellaren (111)-Zwillingsbildung gedeutet. Das wäre durch Untersuchungen an Einkristallen leicht nachprüfbar. Eine andere Möglichkeit, auf die er auch hinweist, besteht in der Annahme starker Zusammenballungen von Stapelfehlern an einzelnen Stellen im Gitter (Ent-

mischung). Allerdings spricht die von WARREN und WAREKOIS<sup>3</sup> an Messing gemessene  $A(n)$ -Kurve mehr für die Einhaltung eines Mindestabstandes, was aber nicht im Widerspruch zur Annahme von Anhäufungen stehen muß.

### VIII. Abschließende Bemerkungen

Es soll nun noch kurz diskutiert werden, ob und in welchem Maße sich Veränderungen ergeben, wenn die in Abschnitt II aufgeführten vier einschränkenden Voraussetzungen nicht erfüllt sind.

Haben die Stapelfehler, abweichend von Voraussetzung 1. nur eine endliche seitliche Breite, die klein gegenüber der Teilchenbreite ist, so treten zwei Effekte auf, die die Intensitätsverteilung im reziproken Gitter beeinflussen.

a) Man erhält entsprechend der Breite der Stapelfehler eine Art (symmetrische) Teilchengrößenverbreiterung senkrecht zur  $L$ -Koordinate, die bei der Analyse der Reflexe nach Gl. (17) hinsichtlich der Stapelfehlerdichte  $\alpha$  nicht wesentlich stört.

b) Die Halbversetzungen an den Rändern der Stapelfehler bewirken Gitterverzerrungen, die in strenger örtlicher Beziehung zum Stapelfehler stehen. Daraus ergibt sich, daß die Ebenen oberhalb und unterhalb des Stapelfehlers sich um so rascher den Verhältnissen im benachbarten, ungestörten Gitter wieder anpassen, je geringer die Aufspaltungsweite der Halbversetzungen ist, d. h. je schmaler das Stapelfehlerband ist. Eine solche Begrenzung desjenigen Bereiches, in dem die eine Kristallhälfte gegenüber der anderen verschoben ist, hat augenscheinlich auf die Intensitätsverteilung im reziproken Gitter erheblichen Einfluß. Darauf haben schon CHRISTIAN und SPREADBOROUGH<sup>6</sup> hingewiesen. Eine Abschätzung dieses Effektes am Hand von Rechnungen an vereinfachten Modellen im Hinblick auf die Fourier-Koeffizienten  $A(n)$  und  $B(n)$  scheint von großem Interesse zu sein.

Bei Messungen an Feilpulvern hat man im Gegensatz zur Voraussetzung 2. damit zu rechnen, daß mehr oder minder alle vier unabhängigen (111)-Ebenenscharen Stapelfehler enthalten. WARREN und WAREKOIS<sup>3</sup> haben angenommen, daß bei den geringen Stapelfehlerdichten, die erreicht werden können, die Schwerpunktsverschiebungen, die durch die verschiedenen (111)-Stapelfehlersysteme erzeugt werden, sich über dem Radiusvektor im reziproken Gitter bzw. über der  $\Theta$ -Koordinate linear addieren. Das wurde auch von B. T. M. WILLIS<sup>15</sup> mit optischen Beugungsversuchen an mechanisch hergestellten Punktgittern gezeigt. Es läßt sich leicht ableiten, daß in erster Näherung die auf den Radiusvektor

<sup>15</sup> WILLIS, B. T. M.: Proc. Roy. Soc. A **248**, 183 (1958).

im reziproken Gitter als Abszisse bezogenen Fourier-Koeffizienten der einzelnen Stapelfehlersysteme im Teilchen sich für die resultierenden Fourier-Koeffizienten multiplikativ überlagern. Das bedeutet, daß z.B. die ersten Phasenwinkel  $\varphi_{a,1}$  [Gl. (16), (17)] sich linear addieren.

Eine Analyse der gemessenen Intensitätsverteilung hinsichtlich der Verteilung der Stapelfehler wird durch das Auftreten von mehr als einem Stapelfehlersystem in einem Teilchen sehr erschwert. Für nur qualitative Aussagen ändert sich aber wahrscheinlich gegenüber dem in Abschnitt VII Gesagten nichts.

Abweichungen von den Voraussetzungen 3. und 4. hat B.T.M. WILLIS<sup>16</sup> hinsichtlich der Intensitätsverteilung im reziproken Gitter für den Fall statistisch unabhängiger Verteilung der Stapelfehler behandelt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit im Rahmen des Schwerpunktsprogrammes „Kristallstrukturforschung“. Ihr sei auch an dieser Stelle dafür gedankt.

---

<sup>16</sup> WILLIS, B.T.M.: Acta Crystallogr. **12**, 683 (1959).







Photo: Walter Dräyer, Zürich

WOLFGANG PAULI

25. 4. 1900

15. 12. 1958

Der von H. HALLER, Zürich, geschaffene Porträtkopf  
wurde am Tage des 60. Geburtstags PAULIs  
im Weizmann Institute of Science, Rehovoth/Israel, aufgestellt

Zeitschrift für Physik,  
Band 158 (1960)

Springer-Verlag  
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Aus dem Physikalisch-Technischen Institut der Deutschen Akademie  
der Wissenschaften zu Berlin  
und dem IV. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

## Über den Einfluß von Gasatmosphären auf die spektrale Verteilung der Photoleitung von CdS-Einkristallen

Von

H. BERGER, K. W. BÖER und E.-H. WEBER

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. Januar 1960)

Es wurde der Einfluß von  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  sowie von aktiviertem Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff auf die spektrale Verteilung der Photoleitung undotierter CdS-Einkristalle untersucht. Die Messungen wurden im Spektralbereich der Absorptionskante bei Zimmertemperatur durchgeführt.

### 1. Einleitung

Die spektrale Verteilung der Photoleitung von CdS-Einkristallen zeigt bei Zimmertemperatur im allgemeinen drei mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Maxima in der Nähe der Grundgitterabsorptionskante. Diese Maxima liegen bei etwa 480, 500 und zwischen 505 und 515  $m\mu$ . Bei stärker gestörten Kristallen überdeckt das zwischen 505 und 515  $m\mu$  liegende Maximum\*, im folgenden stets als langwelliges Maximum bezeichnet, die anderen (vgl. <sup>1, 2, 3</sup>).

Der Mechanismus, der zur Ausbildung dieser Maxima führt, ist bislang noch nicht geklärt. Zur Zeit kann nur festgestellt werden, daß im langwelligen Maximum die Anregung im gesamten Kristallvolumen erfolgt; dagegen wird die Photoleitung in den Maxima bei 480 und 500  $m\mu$  durch optische Anregungen verursacht, die auf eine dünne Oberflächenschicht begrenzt sind<sup>3</sup>.

Die Untersuchung des Einflusses von Fremdgasen auf die spektrale Verteilung der Photoleitung kann einen weiteren Beitrag zur Klärung der physikalischen Ursachen, die zur Ausbildung der Photoleitungsmaxima führen, leisten. Außerdem kann aus einer Änderung der Photoleitung in bestimmten Spektralgebieten ein Rückschluß darauf gezogen

\* Aus Form und Größe des langwelligen Maximums können gewisse Rückschlüsse auf die Realstruktur des untersuchten Kristalls gezogen werden (vgl. auch <sup>4</sup>).

<sup>1</sup> BÖER, K. W., u. H. GUTJAHR: Z. Physik **152**, 203 (1958).

<sup>2</sup> BÖER, K. W., u. H. GUTJAHR: Mber. D.A.W. **1**, 326 (1959).

<sup>3</sup> BERGER, H., K. W. BÖER u. E.-H. WEBER: Mber. D.A.W. (im Druck).

<sup>4</sup> BÖER, K. W., u. CL. ZIMMERMANN: Mber. D.A.W. **1**, 336 (1959).

werden, ob eine Adsorption bzw. Chemisorption der Fremdgase oder eine Diffusion dieser Gase in das Kristallinnere vorliegt. Schließlich sind auch für die Untersuchung kristallinnerer Effekte der elektrischen Leitfähigkeit gewisse meßtechnische Hinweise zu erwarten.

Daher wurden eingehendere Untersuchungen der spektralen Verteilung der Photoleitung in Abhängigkeit von der Fremdgasatmosphäre durchgeführt.

## 2. Meßanordnung

Zur Messung wurden undotierte, blättchenförmige CdS-Einkristalle der Abmessung von etwa  $10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm}$  verwandt. Die

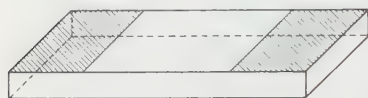


Fig. 1. Anordnung der Kontakte eines CdS-Einkristalls

Kristalle sind durch Sublimation aus spektralreinem CdS-Pulver gewonnen worden. Als elektrische Kontakte wurden Indiumschichten\* im Hochvakuum auf die Kristalle in einer aus Fig. 1 ersichtlichen Form aufgedampft.

Die Kristalle waren zur Messung in einem Rezipienten, der auf  $10^{-6}$  Torr evakuiert werden konnte, angebracht. Der Rezipient war durch

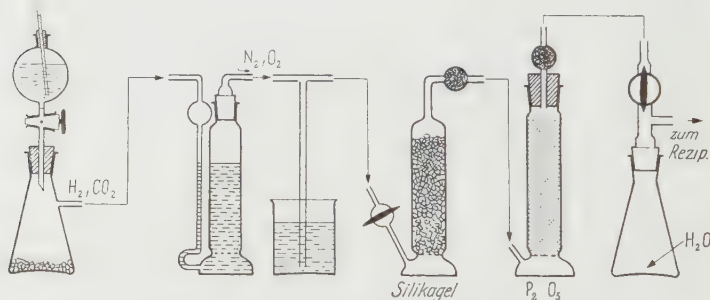


Fig. 2. Anordnung zur Erzeugung, Reinigung und Trocknung der Gase

zwei mit flüssiger Luft kühlbare hintereinander geschaltete Kühlfallen von der Quecksilberdiffusionspumpe getrennt.

Die Fremdgase konnten nach Abtrennen der Diffusionspumpe durch einen Hahn zwischen der Pumpe und den Kühlfallen in die hochevakuierte Apparatur eingelassen werden. Die Erzeugung bzw. Reinigung der Fremdgase erfolgte in einer aus Fig. 2 ersichtlichen Anordnung.

Es wurde der Einfluß von  $\text{O}_2$  (99,8%),  $\text{N}_2$  (spektralrein),  $\text{CO}_2$  (aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{HCl}$  hergestellt),  $\text{H}_2\text{O}$  (durch Verdampfen von destilliertem Wasser gewonnen) und von  $\text{H}_2$  (aus  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$  hergestellt) untersucht.

\* Die Kristalle waren vor der Kontaktierung keiner Glimmentladung ausgesetzt.

Außerdem wurden Messungen in aktiviertem Wasserstoff, Sauerstoff bzw. Stickstoff durchgeführt. Die Aktivierung erfolgte durch Niederdruckgasentladungen oder Erhitzen einer Wolframspirale in den oben aufgeführten Gasen  $H_2$ ,  $O_2$  oder  $N_2$ . Für die leicht kondensierbaren Gase wurde die Kühlung der Kühlfallen vor dem Rezipienten entfernt.

Als Lichtquelle diente eine Metallfadenlampe. Das Licht wurde durch einen Zeiss-Spiegelmonochromator zerlegt. Der Spalt des Monochromators war parallel zum Spalt zwischen den Kristallelektroden. Die spektrale Spaltbreite betrug im untersuchten Wellenlängenbereich etwa  $1 \text{ m}\mu$ . Die Kristalle wurden von der Seite, auf der die Kontakte aufgebracht waren, belichtet. Die Kristallfläche zwischen den Elektroden wurde homogen beleuchtet. Durch eine optische Abschirmung der Apparatur wurde Streulicht weitgehend ausgeschaltet. Die Lichtquantendichte/sec betrug bei allen Messungen bei  $510 \text{ m}\mu$ :  $10^{11} \text{ Qu/cm}^2 \text{ sec}$ . Im untersuchten Wellenlängenbereich wurde der Photostrom auf die gleiche Anzahl einfallender Quanten korrigiert\*.

Bei allen Messungen lag eine Spannung von 100 V am Kristall. Alle untersuchten Kristalle zeigten keinen Gleichrichtereffekt. Es konnte auf die Verwendung von Potentialsonden zur Randschichteliminierung verzichtet werden.

Der Photostrom wurde mit Hilfe eines Meßverstärkers der Firma Klamann & Grahner (Grenzempfindlichkeit  $10^{-12} \text{ A}$ ) verstärkt und automatisch mit einem Linienschreiber registriert, dessen Registriertrommel mit dem Vorschub des Monochromators fest gekoppelt und durch einen Motor getrieben war. Dabei wurden die Wellenlängen von langen nach kurzen Wellenlängen hin variiert. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde stets so gewählt, daß sich in jedem Wellenlängenbereich der stationäre Wert der Photoleitung einstellen konnte. Sie betrug etwa  $2 \text{ m}\mu$  Wellenlängenänderung pro Minute.

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Zur Vermeidung einer zusätzlichen Veränderung der Realstruktur durch thermodynamisch bedingte Fehlordnung wurde die Temperatur der Kristalle nach Beginn der Meßserie niemals über Zimmertemperatur erhöht.

### 3. Meßergebnisse und Diskussion

Da die untersuchten Kristalle vor der Ausführung der ersten Messung der Luftatmosphäre ausgesetzt waren, wurde zunächst untersucht, wie lange es dauert, bis sich durch Desorption atmosphärischer Bestandteile bei Zimmertemperatur in einem Vakuum von  $10^{-6} \text{ Torr}$  ein stationärer

\* Die Korrektur auf gleiche Anzahl einfallender Quanten wurde durch Umrechnung des Photostromes vorgenommen. Die Intensitätsabhängigkeit des Photostromes wurde stets experimentell bestimmt und zur Korrektur berücksichtigt. Sie lag bei den im folgenden angegebenen Meßkurven im linearen Bereich.



Zustand einstellt. Dabei wurde für verschiedene Kristalle eine unterschiedliche Änderung der spektralen Verteilung der Photoleitung nach Beginn der Evakuierung bemerkt. Ein stationärer Wert stellte sich bei allen untersuchten Kristallen nach etwa 24 Std ein (vgl. insbesondere Abs. e).

Dieser stationäre Wert wurde als Ausgangszustand für die folgenden Untersuchungen betrachtet und in den angegebenen Kurvenscharen stets mit *a* bezeichnet.

a) **Einfluß von  $N_2$ ,  $H_2$  und  $CO_2$ .** Wurde nach Einstellung dieses Ausgangszustandes der Photoleitung sorgfältig getrockneter Stickstoff, Wasserstoff oder trockenes Kohlendioxyd (unter Atmosphärendruck) in den Rezipienten eingelassen, so änderte sich die spektrale Verteilung der Photoleitung nicht.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die hier verwandten Gase als Füllgase für Rezipienten zu Photoleitungsmessungen von CdS-Einkristallen bei Zimmertemperatur unbedenklich verwandt werden können. Stickstoff ist als inertes Gas zu bevorzugen.

b) **Einfluß von  $H_2O$  und  $O_2$ .** Läßt man in den Rezipienten Wasserdampf eines Druckes von 3 bis 5 Torr einströmen, so ist ein deutliches Absinken der Photoleitung im Wellenlängenbereich  $\lambda < 510 \text{ m}\mu$  zu bemerken. Oberhalb  $510 \text{ m}\mu$  tritt keine meßbare Änderung der Photoleitung auf (vgl. Fig. 3 und 4). Diese Abnahme der Photoleitung durch Wasserdampf ist besonders groß bei Kristallen, die eine hohe Photoleitfähigkeit zeigen. Kristalle mit sehr geringer Photoleitung im untersuchten Wellenlängenbereich ließen einen Einfluß von Wasserdampf nicht erkennen (vgl. Fig. 5).

Ein beträchtlicher Einfluß auf die spektrale Verteilung des Photostromes kann auch in trockenem Sauerstoff festgestellt werden. Aus Fig. 6 ist zu ersehen, daß der Sauerstoff im gesamten untersuchten Spektralbereich eine Abnahme der Photoleitung bewirkt. Die Abnahme der Photoleitung weist bei etwa  $510 \text{ m}\mu$  ein Minimum auf. Dieses Minimum trennt zwei Bereiche unterschiedlicher Wirksamkeit des Sauerstoffs; im langwelligeren erfolgt die Abnahme des Photostromes beträchtlich träger als im kurzwelligen Bereich. Weiter unten wird auf diese Erscheinung näher eingegangen.

Durch erneutes Evakuieren im Anschluß an die Einwirkung von Wasserdampf oder Sauerstoff läßt sich der Ausgangszustand wieder herstellen. Bei Wasserdampf benötigt man hierzu einen Zeitraum von etwa 1 Std, während der Einfluß des Sauerstoffs erst nach etwa 24 Std rückgängig gemacht ist.

Diese Messungen ergänzen die Untersuchungen von BUBE<sup>5</sup>, der den Einfluß von feuchter Luft auf die spektrale Verteilung der Photoleitung

<sup>5</sup> BUBE, R. H.: J. Chem. Phys. **21**, 1409 (1953).

untersucht hat. Er stellte eine Abnahme der Photoleitung in einem Wellenlängenbereich unterhalb 510 m $\mu$  durch Einfluß feuchter Luft fest. Bei diesen Untersuchungen überlagert sich der Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff (vgl. auch <sup>6-9</sup>).

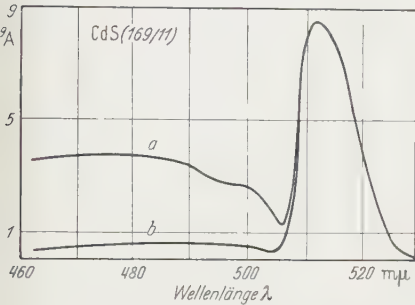


Fig. 3. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) und in einer H<sub>2</sub>O-Atmosphäre (b)

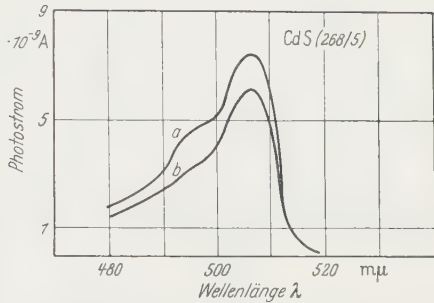


Fig. 4. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) und in einer H<sub>2</sub>O-Atmosphäre (b)

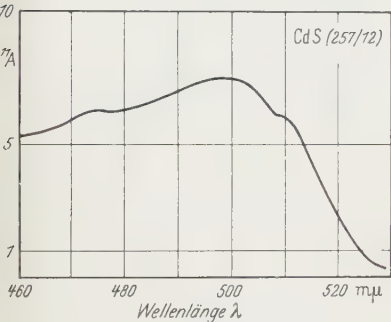


Fig. 5. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum bzw. in einer H<sub>2</sub>O-Atmosphäre

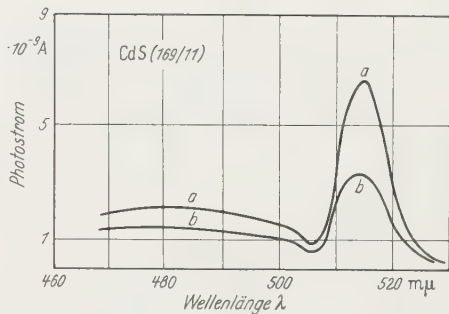


Fig. 6. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) und im O<sub>2</sub> ( $p=400$  Torr) 2 Std nach Einlassen des Sauerstoffs (b) (stationärer Endzustand)

**c) Einfluß von Ozon und aktivem Wasserstoff.** Bei der Aktivierung der Gase mit Hilfe einer Gasentladung oder durch einen glühenden Wolframdraht war der Ort der Aktivierung etwa 50 cm vom Kristall entfernt. Ein direkter Beschuß mit schnellen Teilchen fand also nicht statt. Durch eine optische Abschirmung mit Hilfe von Umwegstücken wurde eine Beeinflussung des Kristallphotostromes durch das Leuchten der Entladung bzw. des Wolframdrahtes verhindert. Bei einer Blindprobe im Hochvakuum war kein Einfluß des Leuchtens auf den Photostrom nachweisbar.

<sup>6</sup> LIEBSON, S.H.: J. Electrochem. Soc. **101**, 359 (1954).  
<sup>7</sup> MUSCHEID, W.: Ann. Phys. **13**, 305 (1953).  
<sup>8</sup> WRIGHT, D.A.: Brit. J. Appl. Phys. **9**, 205 (1958).  
<sup>9</sup> WOODS, J.: J. Electr. and Constr. **5**, 417 (1958).

Wird durch eine Niederdruckgasentladung der Sauerstoff teilweise in Ozon umgewandelt, so sinkt die Photoleitung stärker als in einer  $O_2$ -Atmosphäre ab. Besonders deutlich ist dieser Effekt im Wellenlängenbereich unterhalb 505 m $\mu$  zu erkennen (vgl. Fig. 7).

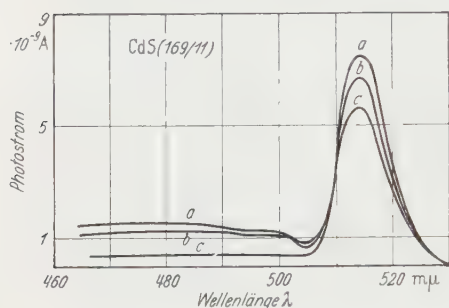


Fig. 7. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) im  $O_2$  ( $p=0,5$  Torr) 1 Std nach Einlassen des Sauerstoffs (b) (stationärer Endzustand) und im  $O_3$ -haltigen  $O_2$  ( $p=0,5$  Torr) 1 Std nach Beginn der Erzeugung des  $O_3$  (c)

bemerkt man eine beträchtliche Zunahme der Photoleitfähigkeit, insbesondere im Wellenlängenbereich kurzwelliger als 510 m $\mu$ . Die Photoleitung kann dabei um mehrere Größenordnungen zunehmen (vgl.

Unterhalb 505 m $\mu$  ist diese Stromabnahme nicht reversibel, d.h. bei einer nachfolgenden Evakuierung steigt der Photostrom innerhalb 48 Std nicht mehr auf seinen ursprünglichen Wert an\*. Dagegen geht der Photostrom im langwelligeren Maximum nach erneutem Evakuieren innerhalb einiger Stunden auf seinen ursprünglichen Wert zurück.

Wird der CdS-Einkristall aktiviertem Wasserstoff ausgesetzt, so

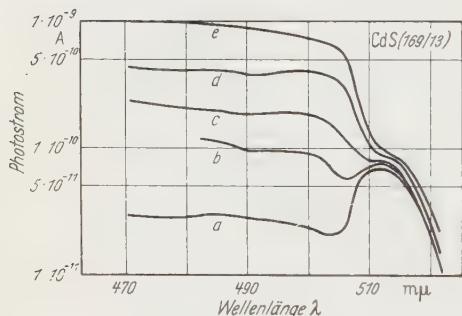


Fig. 8

Fig. 8. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) und im  $H_2$  ( $p=0,5$  Torr), der durch einen glühenden Wolframdraht aktiviert ist (b–e). Der Aktivierungsgrad nimmt von (b) nach (e) zu [von (b) nach (e) erhöhte Temperatur des Wolframdrahtes]

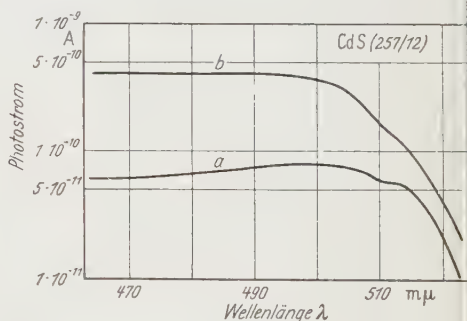


Fig. 9

Fig. 9. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) und im  $H_2$  ( $p=0,7$  Torr), der durch einen glühenden Wolframdraht aktiviert ist (b)

Fig. 8 und 9). Gleichzeitig mit der Zunahme des Photostromes stellt man auch ein beträchtliches Anwachsen des Dunkelstromes fest. Der in Fig. 8 und 9 dargestellte Photostrom ist daher durch Subtraktion des Dunkelstromes vom gemessenen Gesamtstrom erhalten worden.

\* Ein Anstieg der Photoleitung in diesem Bereich ist auch nach einer Temperung bei 70° C für eine Dauer von 2 Std nicht gefunden worden.

Dunkel- und Photostrom reagieren außerordentlich empfindlich auf geringe Änderungen der Konzentration des aktiven Wasserstoffs in der Atmosphäre.

Nach erneutem Evakuieren bzw. nach Abschalten des Heizstromes für den Wolframdraht bildet sich der Ausgangszustand sehr rasch zurück. Er ist nach etwa 10 min wieder erreicht.

Da aktiver Wasserstoff die Photoleitung im kurzwelligen Spektralbereich bedeutend stärker als im langwelligen Maximum beeinflusst, kann angenommen werden, daß er nicht wesentlich in das Kristallinnere diffundiert. Auch spricht eine sehr schnelle Rückbildung des Ausgangszustandes nach dem Evakuieren gegen eine Diffusion in den Kristall.

**d) Einfluß von aktivem Stickstoff.** Wird durch eine Gasentladung Stickstoff aktiviert, so läßt sich auch hier ein Ansteigen der Photoleitung in einem Wellenbereich kurzwelliger als  $510\text{ m}\mu$  bemerken. Die Änderung der spektralen Verteilung der Photoleitfähigkeit ist qualitativ sehr ähnlich der in einer Wasserstoffatmosphäre, in welcher durch eine entsprechende Gasentladung aktiver Wasserstoff erzeugt wurde (vgl. Fig. 10), nur ist sie bedeutend geringer.

Nach erneutem Evakuieren stellt sich der Ausgangszustand innerhalb etwa 10 min wieder ein.

Berücksichtigt man, daß die Photoleitung außerordentlich empfindlich auf aktiven Wasserstoff reagiert, so liegt der Verdacht nahe, daß bei Verwendung von Stickstoff nicht dieser den gefundenen Effekt macht, sondern eine geringfügige Verunreinigung im Stickstoff, sei es als Wasserstoff selbst oder aber als Fettdampf, der durch die Gasentladung dissoziiert wird. Die Untersuchungen wurden zwar mit spektralreinem Stickstoff (Lampenstickstoff) durchgeführt, aber es wurden Fettdämpfe nicht ausgefroren, so daß zur Zeit nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob der gefundene Effekt auf dem Einfluß von aktivem Stickstoff oder auf aktivem Wasserstoff beruht.

**e) Kinetische Untersuchungen der Photoleitung nach Änderung der Fremdgasatmosphäre.** Zur Klärung des Einflusses von Fremdgasen auf die Photoleitung liefern kinetische Untersuchungen nützliche Hinweise. So zeigt sich, daß die Zeitkonstanten für die Änderung der Photoleitfähigkeit

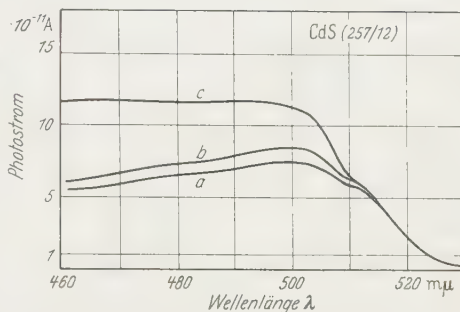


Fig. 10. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) in aktiviertem Stickstoff ( $p = 0,7$  Torr) (b) und aktiviertem Wasserstoff ( $p = 0,7$  Torr) (c) bei den gleichen Bedingungen für die zur Aktivierung benutzte Gasentladung

vom Ausgangszustand im Vakuum auf den neuen Zustand in einer Sauerstoffatmosphäre im Bereich des langwelligen Maximums und kurzwelliger als  $500\text{ m}\mu$  deutlich verschieden sind. Aus Fig. 11 ist zu ersehen, daß sich nach dem Einlaß von Sauerstoff der stationäre Endzustand in einem Wellenlängenbereich unterhalb  $505\text{ m}\mu$  beträchtlich rascher einstellt als im langwelligen Maximum.

Berücksichtigt man, daß die Photoleitung im langwelligen Maximum im Volumen des Kristallgitters, die Photoleitung unterhalb  $505\text{ m}\mu$  jedoch in oberflächennahen Schichten angeregt wird, so ist zu vermuten, daß im kurzwelligen Teil des Spektrums die Adsorption des Sauerstoffs

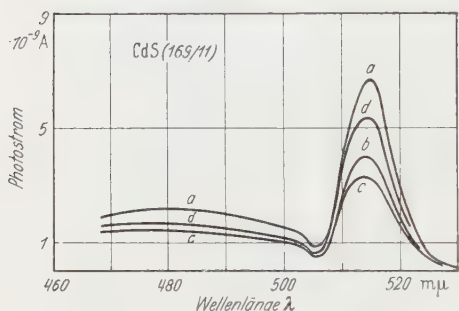


Fig. 11. Spektrale Verteilung der Photoleitung im Vakuum (a) und im  $\text{O}_2$  ( $p = 400$  Torr)  $\frac{1}{2}$  Std (b), 2 Std (c) nach Einlassen des Sauerstoffs (stationärer Endzustand) und  $\frac{1}{2}$  Std nach erneutem Evakuieren auf  $10^{-3}$  Torr (d)

den Effekt der Abnahme des Photostromes bedingt, während die Abnahme des Photostromes im langwelligen Maximum einer Diffusion des Sauerstoffs in das Kristallinnere zuzuschreiben ist.

Wird der Rezipient nach Einstellen des stationären Photostromes in einer Sauerstoffatmosphäre wieder evakuiert, so stellt sich der ursprüngliche, für das Vakuum stationäre Zustand in beiden Bereichen ebenfalls mit unterschiedlicher Zeitkonstante ein. Der Prozeß der Rück-

bildung erfolgt jedoch im langwelligen Maximum rascher als im kurzwelligen Spektralbereich. Der stationäre Endzustand wird im langwelligen Maximum nach etwa 2 bis 3 Std, im kurzwelligen Spektralbereich jedoch erst nach etwa 24 Std erreicht. Dieses experimentell gefundene Verhalten ist ohne weitere Zusatzannahmen nicht durch die oben angegebene einfache Modellvorstellung zu erklären. Nach dieser Vorstellung sollte die Zeitkonstante für den Ausbau des Sauerstoffs lediglich durch die Desorption des Gases von der Oberfläche, die ja beträchtlich langsamer als die Adsorption erfolgen kann, bestimmt werden; der im Kristallinneren eingebaute Sauerstoff muß auf dem Weg über die Oberfläche ausgebaut werden. Ein schnellerer Ausbau aus dem Volumen ist so nicht zu verstehen.

Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Verhaltens besteht jedoch in der Annahme, daß es zwei Arten von Plätzen gibt, an denen Sauerstoff an der Oberfläche angelagert werden kann. Von der einen Art ist eine Diffusion des Sauerstoffs in das Kristallinnere möglich, während der Sauerstoff, der auf der anderen Art der Plätze adsorbiert ist, praktisch nicht in den Kristall hineindiffundieren kann. Eine Desorption des



Sauerstoffs erfolgt dann zunächst von den Plätzen der ersten Art, wodurch auch ein Absinken der Konzentration des im Kristallinnern eingebauten Sauerstoffs bewirkt wird. Die Desorption des Sauerstoffs auf den Plätzen der zweiten Art erfolgt beträchtlich langsamer. Im Rahmen dieser Arbeit kann jedoch das Problem nicht ausführlicher diskutiert werden.

Kinetische Untersuchungen der Photoleitung beim Einfluß von ozonhaltigem Sauerstoff zeigen ein ähnliches Bild wie die Untersuchungen mit reinem Sauerstoff. Auch hier nimmt die Photoleitung im Gebiet des langwelligen Maximums sehr langsam ab. Dagegen erfolgt die Abnahme der Photoleitung im Wellenlängenbereich unter  $505\text{ m}\mu$  außerordentlich rasch. In diesem kurzwelligen Spektralbereich beschleunigt Ozon offensichtlich noch das Absinken des Photostromes.

Nach erneutem Evakuieren bildet sich jedoch nur das langwellige Maximum auf seinen ursprünglichen Wert zurück. Es benötigt hierzu ebenfalls etwa wieder 2 bis 3 Std wie bei der Behandlung mit reinem Sauerstoff, wogegen die Photoleitung im kurzwelligen Spektralbereich irreversibel ihren niedrigen Wert behält.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die im Bereich des langwelligen Maximums der Photoleitung auftretenden Prozesse im reinen und ozonhaltigen Sauerstoff gleich sind, während im kurzwelligen Bereich durch Ozon vermutlich Oxydationsprozesse an der Oberfläche stattfinden, man also hier von einer Chemisorption sprechen darf.

### Zusammenfassung

Die angegebenen Untersuchungen zeigen, daß sich bei Zimmertemperatur etwa 24 Std nach dem Einbringen in ein Vakuum von  $10^{-6}$  Torr ein stationärer Zustand der Photoleitung undotierter CdS-Einkristalle eingestellt hatte. Dieser Zustand ist reproduzierbar, auch wenn die Kristalle zeitweilig der Luft oder aktivem Wasserstoff ausgesetzt waren. Kommen die Kristalle jedoch mit ozonhaltigem Sauerstoff in Berührung, so kann der Ausgangszustand weder durch Stehenlassen im Vakuum noch durch Tempern bei Temperaturen bis zu  $70^\circ\text{C}$  reproduziert werden. Hier wird die Oberfläche der Kristalle offenbar durch Chemisorption nachhaltig verändert.

Wasserdampf und Sauerstoff bewirken ein Absinken der Photoleitung, ersterer im Bereich kurzwelliger als  $505\text{ m}\mu$ , letzterer im ganzen untersuchten Wellenlängenbereich. Diese Ergebnisse sprechen für die Bildung von Elektronenfängern bzw. Rekombinationszentren durch adsorbierten Wasserdampf und Sauerstoff und dafür, daß eine Diffusion von Sauerstoff in das Kristallinnere bereits bei Zimmertemperatur stattfindet.

Aktiver Wasserstoff bewirkt eine beträchtliche Erhöhung der Photo- und Dunkelleitfähigkeit von CdS. Die Veränderungen durch aktiven Wasserstoff sind reversibel. Bereits wenige Minuten nach Beendigung der Einwirkung von aktivem Wasserstoff sind sie wieder weitgehend abgebaut. Wasserstoff wirkt offensichtlich als Donator. Eine merkliche Diffusion in das Kristallinnere wurde bei Zimmertemperatur nicht gefunden.

Folgt man bei der Diskussion des Einflusses von Fremdgasen auf die elektrische Leitfähigkeit von CdS-Einkristallen den Überlegungen von HEILAND, der die Bildung von Randschichten durch adsorbierte elektro-negative oder elektropositive Gase annimmt<sup>10</sup>, so sieht man, daß offensichtlich auch beim CdS durch adsorbierten Wasserstoff infolge einer Überschußrandschicht eine Bevorzugung der oberflächennahen Schichten für den elektrischen Leitungsvorgang resultiert, während bei einer Behandlung mit Wasserdampf, Sauerstoff oder Ozon infolge der Bildung einer Verarmungsrandschicht an der Oberfläche bevorzugt das Kristallinnere am elektrischen Leitungsvorgang beteiligt ist.

So sollte z. B. für Untersuchungen, bei denen ein wesentlicher Teil des Stromflusses durch das Innere eines CdS-Einkristalls erfolgen soll, der Kristall zuvor dem Einfluß von  $O_3$  ausgesetzt werden, um eine „Abschirmung“ durch gutleitende Oberflächenschichten zu verhindern. Eine Bestätigung dieser Überlegungen kann aus elektrooptischen Untersuchungen gewonnen werden<sup>11</sup>.

In meßtechnischer Hinsicht lassen die Untersuchungen folgern, daß insbesondere reiner Stickstoff zumindest bei Zimmertemperatur als Schutzgas für Photoleitungsuntersuchungen verwandt werden kann.

CdS-Einkristalle können als sehr empfindliche Detektoren für aktiven Wasserstoff benutzt werden.

<sup>10</sup> HEILAND, G.: Z. Physik **142**, 415 (1955); **148**, 15 (1957).

<sup>11</sup> BÖER, K. W., u. U. KÜMMEL: Z. phys. Chem. (im Druck).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

## Über Beziehungen zwischen der optischen Absorption und Dispersion und dem Leitungsmechanismus dünner Kadmiumoxydschichten\*

Von

H. FINKENRATH

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. Januar 1960)

An durch Kathodenzerstäubung hergestellten CdO-Schichten werden elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt und Thermospannung sowie optische Absorption und Dispersion im nahen Ultrarot untersucht. Absorption und Dispersion im untersuchten Spektralbereich können ausschließlich auf die Wirkung freier Elektronen zurückgeführt werden. Der Dispersionsverlauf läßt unmittelbare Rückschlüsse auf die Elektronenkonzentration zu. Abweichungen von der klassischen Absorptionstheorie werden als Folge einer Energieabhängigkeit der mittleren Stoßzeit der Elektronen gedeutet und liefern Hinweise auf den vorherrschenden Streumechanismus.

Mit den Schlußfolgerungen aus den optischen Untersuchungen können die Ergebnisse der elektrischen Messungen widerspruchsfrei erklärt werden. Die Elektronenbeweglichkeit ist im wesentlichen durch Streuung an optischen Gitterschwingungen bestimmt; ein zunächst unverständlicher temperaturunabhängiger Beweglichkeitsanteil wird durch den Einfluß schlechtleitender Korngrenzen auf die Leitfähigkeitsmessung vorgetäuscht. Die Gegenüberstellung der aus den verschiedenen Verfahren gewonnenen Daten für die Elektronendichte gibt für die effektive Elektronenmasse den Wert  $m^* = 0,14 m_0$ .

### 1. Einleitung

Durch Kathodenzerstäubung von Kadmium in sauerstoffhaltiger Atmosphäre hergestellte Kadmiumoxydschichten zeigen gegenüber den Leitfähigkeitseigenschaften massiver CdO-Proben ein in mancher Hinsicht abweichendes Verhalten<sup>1,2</sup>. Beispielsweise läßt sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit frisch aufgestäubter Schichten durch geeignete Wahl der Herstellungsparameter (Sauerstoffpartialdruck, Bestäubungsleistung) in weiten Grenzen — von etwa  $10^{-1}$  bis  $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$  — ändern. Die Bestimmung von Elektronenkonzentration und -beweglichkeit (in allen bisher untersuchten Fällen erwies sich CdO als Überschußleiter) durch ergänzende Hallspannungsmessungen gibt die Erklärung für dieses Verhalten: Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck bei der Bestäubung wächst der stöchiometrische Überschuß atomar im CdO-Gitter verteilter Cd-Atome und damit die Dichte der von diesen Störstellen thermisch abgespaltenen Elektronen. Die grundsätzlich im

\* Darmstädter Dissertation D 17 (gekürzt).

<sup>1</sup> HELWIG, G.: Z. Physik **132**, 621 (1952).

<sup>2</sup> LAPPE, F.: Z. Physik **137**, 380 (1954).

gleichen Sinne verlaufende, wenn auch nicht so ausgeprägte Zunahme der Beweglichkeit läßt sich zunächst qualitativ mit der Annahme verstehen, daß die mittlere Stoßzeit mit der mittleren Energie des im allgemeinen entarteten Elektronengases monoton zunimmt.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet dagegen das Verständnis des Temperaturverlaufs der Leitfähigkeit bei allmählichem Tempern der Schichten an Luft bis etwa 500 °C. Auffallend ist neben den beträchtlichen irreversiblen Änderungen mit dem „Einfrieren“ der Leitfähigkeit unterhalb einer einmal erreichten Temperatur vor allem das Auftreten eines ausgeprägten Leitfähigkeitsminimums bei etwa 200 bis 250 °C. Die ursprüngliche Deutung hierfür — Oxydation des überschüssigen Kadmiums unterhalb 250 °C, bei höherer Temperatur Übergang zur Dissoziation, daraus resultierend eine Ab- bzw. Zunahme der Dichte freier Elektronen — konnte nach den Untersuchungen von LAPPE<sup>2</sup>, der durch Kombination von Leitfähigkeits- und Hallspannungsmessungen auf Trägerdichte und Beweglichkeit schloß, nicht mehr aufrecht erhalten werden. Nach LAPPE ist für den Leitfähigkeitsverlauf überwiegend die Beweglichkeit bestimmend; es ist jedoch nicht möglich, das auffallende Minimum zwischen 200 und 250 °C durch plausible Streuprozesse zu erklären.

Neuere Untersuchungen an kompaktem Material liefern völlig andere Ergebnisse<sup>3</sup>. Hochgetemperte Sinterproben aus CdO mit einer temperaturunabhängigen Elektronenkonzentration von etwa  $10^{19}$  bis  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> zeigen beim Aufheizen einen reversiblen Verlauf von Leitfähigkeit und Thermospannung. WRIGHT u. Mitarb. fanden brauchbare Übereinstimmung ihrer Messungen mit der Theorie der Elektronenleitung in polaren Halbleitern<sup>4</sup> — das CdO-Gitter besitzt überwiegend heteropolaren Bindungscharakter — und schlossen aus dem Vergleich von Messung und Rechnung auf die effektive Elektronenmasse und die charakteristische Temperatur des CdO-Gitters.

Für das hiervon abweichende Verhalten polykristalliner dünner Schichten dürften im wesentlichen Störungen des homogenen Schichtaufbaues — z.B. schlecht leitende Korngrenzen — verantwortlich sein, deren unkontrollierbarer Einfluß auf Leitfähigkeits- und Hallspannungsmessungen die Anwendbarkeit dieser Verfahren in Frage stellt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch Hinzunahme weiterer Meßver-

<sup>3</sup> WRIGHT, R. W.: Proc. Phys. Soc., Lond. A **64**, 350 (1951). — WRIGHT, R. W.: Proc. Phys. Soc., Lond. B **66**, 273 (1953). — BASTIN, J. A., u. R. W. WRIGHT: Proc. Phys. Soc. Lond., A **68**, 312 (1955). — BASTIN, J. A., u. R. W. WRIGHT: Proc. Phys. Soc., Lond. **71**, 109 (1958).

<sup>4</sup> FRÖHLICH, H.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **160**, 280 (1937). — MOTT, N. F., u. H. FRÖHLICH: Proc. Roy. Soc., Lond. A **171**, 49 (1939). — HOWARTH, D. J., u. E. H. SONDHEIMER: Proc. Roy. Soc. Lond., A **219**, 53 (1953). — LEWIS, B. F., u. E. H. SONDHEIMER: Proc. Roy. Soc. Lond., A **227**, 241 (1954).

fahren umfassendere Aussagen über die elektrischen und auch optischen Schichteigenschaften (thermoelektrische Effekte, optische Absorption und Dispersion) zu gewinnen, um damit die Halbleitereigenschaften der CdO-Schichten widerspruchsfrei erklären zu können.

## 2. Elektrische Eigenschaften der CdO-Schichten

a) *Temperaturabhängigkeit von Elektronenkonzentration und Beweglichkeit.* Die oben erwähnte unverständliche Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur folgte aus den von LAPPE<sup>2</sup> nach vorausgegangener Temperung bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen von Leitfähigkeit und Hallspannung. Obwohl die Leitfähigkeit unterhalb der Temperatur, die die Schicht einmal erreicht hat, fast konstant ist, kann man aus diesen Messungen nicht eindeutig folgern, daß die bei Zimmertemperatur bestimmten Werte mit den bei der Bezugstemperatur geltenden Daten übereinstimmen, da sich während der Abkühlung Elektronenkonzentration und Beweglichkeit durchaus gegenläufig ändern können. An einigen Schichten wurden deshalb Hallspannung  $u_H$  und spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  während der Temperung selbst gemessen und daraus Elektronenkonzentration  $n_e$  und Beweglichkeit  $\mu$  berechnet.

Die Messungen erfolgten unter allmählichem Hochheizen der Schichten an Luft bis zu einer vorgegebenen Endtemperatur, bei der längere Zeit bis zur Einstellung stationärer Werte getempert wurde, und bei entsprechend langsamer Abkühlung bis zur Raumtemperatur. Dieser Prozeß wurde unter schrittweiser Steigerung der Endtemperatur um etwa 50° bis 400° C wiederholt. Die Ergebnisse eines derartigen Temperungszyklus mit dem ausgeprägten Beweglichkeitsminimum zeigt Fig. 1. Orientierende Messungen bei tieferen Temperaturen ergaben, wie

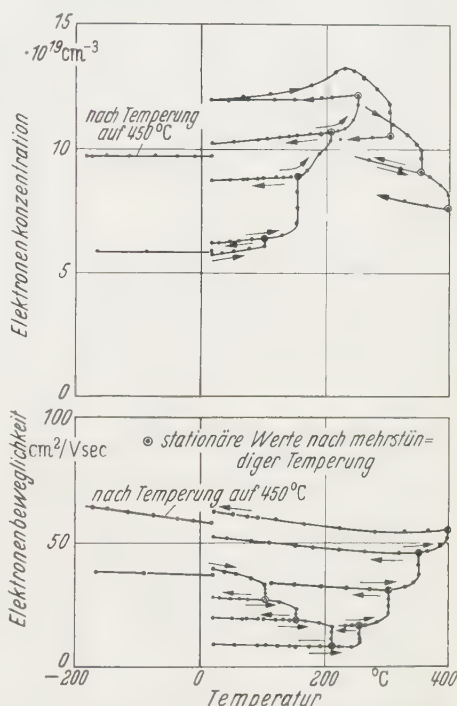


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit von Elektronenkonzentration und -beweglichkeit einer CdO-Schicht aus Hallspannungs- und Leitfähigkeitsmessungen bei schrittweiser Aufheizung, Temperung und Abkühlung. Richtungssinn der Temperaturänderung durch Pfeile angedeutet



ebenfalls aus Fig. 1 ersichtlich, daß dort  $n_e$  nicht von der Temperatur abhängt und  $\mu$  sich nur wenig, und zwar reversibel ändert.

Sichere Rückschlüsse auf die vorherrschenden Elektronenstreu-  
prozesse können aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit  
auch innerhalb der reversiblen Abschnitte zunächst nicht gezogen werden.

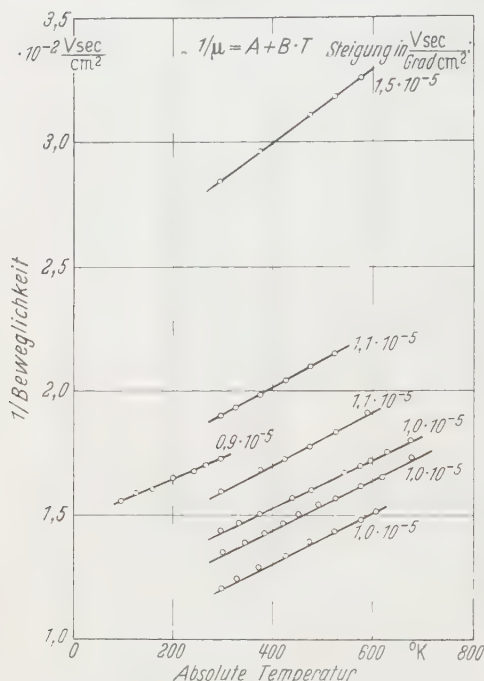


Fig. 2. Kehrwerte der Beweglichkeit (reversible Abschnitte) als Funktion der absoluten Temperatur

Bestenfalls könnte man die geringfügige Änderung von  $\mu$  mit  $T$  durch die Annahme einer überwiegenden Streuung der Elektronen an neutralen Störstellen erklären, bei der die mittlere Stoßzeit von der Temperatur und der Termelage im Leitungsband unabhängig ist<sup>5</sup>. Der sicherlich auch vorhandene Anteil des optischen Zweiges der Gitterschwingungen an der Elektronenstreuung kann jedoch unter der Annahme, daß sich die Streuwahrscheinlichkeiten nach

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_1} \quad (1)$$

( $\tau$  = resultierende Stoßzeit;  $\tau_g$  = Stoßzeit durch Gitterstreuung allein,  $\tau_1$  = Stoßzeit durch einen temperaturunabhängigen Streueffekt) addieren, zumindest abgeschätzt werden.

Die Übertragung des Ansatzes (1) auf die Superposition der Beweglichkeitsanteile  $\mu_1$  und  $\mu_g$ , die für den hier vorliegenden Fall  $\tau_g \gg \tau_1$  mit guter Näherung erlaubt ist, liefert

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_1} \quad (2)$$

Da  $\mu_g$  näherungsweise zu  $1/(T + 115^\circ \text{K})$  proportional sein sollte\*, müßte sich beim Auftragen von  $1/\mu$  über der absoluten Temperatur  $T$

\* Aus der Stoßgleichung von MOTT und FRÖHLICH<sup>4</sup> folgt für die Temperaturabhängigkeit von  $\mu_g$  in polaren Gittern bei hoher Elektronenentartung

$$\mu_g \sim \frac{1}{1 + 2[\exp(T_{\text{char}}/T) - 1]^{-1}}$$

Mit dem von WRIGHT<sup>3</sup> angegebenen Wert von etwa  $500^\circ \text{K}$  für die charakteristische Temperatur des CdO ist die o. a. Beziehung zur Interpolation im Temperaturbereich von  $20$  bis  $400^\circ \text{C}$  geeignet. (Vgl. hierzu die Bemerkungen im Kleindruck auf S. 518).

<sup>5</sup> ERGINSOY, C.: Phys. Rev. **79**, 1013 (1950).

ein Zusammenhang des Typs  $1/\mu = A + BT$  ergeben, aus dessen Steigung man auf den Beitrag der Gitterstreuung schließen kann. Fig. 2 zeigt dies für einige Fälle reversiblen Beweglichkeitsverlaufs. Die Änderung erfolgt durchweg linear mit einer mittleren Steigung von  $1,1 \cdot 10^{-5}$  Vsec/Grad  $\cdot$  cm<sup>2</sup>. Der allen Kurven gemeinsame Gitteranteil läßt sich demnach durch die Beziehung

$$\mu_g \approx 9 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}}{\text{Vsec}} \cdot \frac{1}{T - 115^\circ\text{K}} \quad (2)$$

wiedergeben, d.h. bei Raumtemperatur sollte  $\mu_g \approx 220$  cm<sup>2</sup>/Vsec sein.

Der in Gl. (2) enthaltene und ursprünglich auf den Einfluß neutraler Störstellen zurückgeführte Beitrag  $1/\mu_1$  ist, wie erst die abschließenden Überlegungen in Abschnitt 4 zeigen, kein Streueffekt, sondern wird durch den Einfluß schlecht leitender Korngrenzen vorgetäuscht. In allen folgenden, die Elektronenstreuung entscheidend in Rechnung setzenden Betrachtungen soll er deshalb außer acht gelassen werden.

Der hier vorgenommenen Abschätzung ist zunächst nur qualitativer Wert beizumessen, da der Einfluß schlecht leitender Korngrenzen auf die Bestimmung von Trägerdichte und Beweglichkeit noch nicht abzu-sehen ist. Der Einfluß auf die Leitfähigkeitsmessung kann jedoch unter geeigneten Bedingungen durch die Verwendung hochfrequenter Wechselspannungen ausgeschaltet werden<sup>6</sup>. Hierbei werden die schlecht leitenden Oberflächenschichten kapazitiv überbrückt, so daß man mit Hilfe eines einfachen RC-Ersatzschaltbildes für die inhomogene Schicht auf die Leitfähigkeit im Kristallinneren schließen kann. Die Anwendung dieses Verfahrens auf einige Schichten, bei denen die Korngrenzen-effekte — z.B. nach Temperung in das Leitfähigkeitsminimum — besonders ausgeprägt sein sollten, ergab keine sicheren Aussagen, vermutlich weil die Grenzschichtkapazitäten zu klein waren, um bei den zur Verfügung stehenden Meßfrequenzen bis 10 MHz schon eindeutig erfaßt zu werden.

*b) Temperaturabhängigkeit der differentiellen Thermospannung.* Die differentielle Thermospannung eines Überschußhalbleiters ist bei nicht zu tiefen Temperaturen durch die Natur der Elektronenstreuung, die absolute Temperatur und die Lage der Fermi-Kante bestimmt<sup>7</sup>. Es sollte deshalb möglich sein, aus Messungen der Thermospannung unter speziellen Annahmen über die Elektronenstreuung die Lage der Fermi-Kante und damit, sofern die effektive Elektronenmasse bekannt ist, die Dichte der freien Elektronen zu bestimmen. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der Hallspannungsmessungen lassen sich dann gegebenenfalls Rückschlüsse auf den störenden Einfluß von Schichtinhomogenitäten ziehen. Es wurden deshalb Thermospannungen an einer

<sup>6</sup> HAHN, E. E.: J. Appl. Phys. **22**, 855 (1951).

<sup>7</sup> SEITZ, F.: Modern Theory of Solids, p. 180. New York: McGraw-Hill 1940.

Reihe von CdO-Schichten gemessen, die ähnlichen Herstellungs- und Temperungsbedingungen ausgesetzt waren wie die unter a) aufgeführten Schichten.

Hierzu wurde am freien Ende der im Ofen einseitig eingespannten Schichtträger eine variable Zusatzheizung angebracht, so daß zwischen

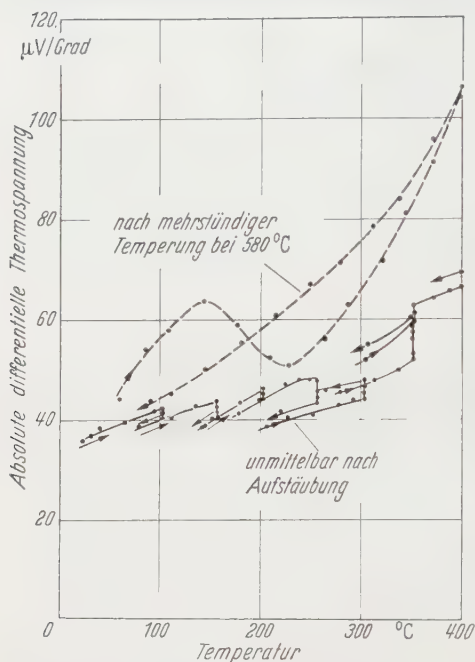


Fig. 3. Absolute differentielle Thermospannung einer CdO-Schicht bei schrittweiser Aufheizung, Temperung und Abkühlung und nach langanhaltender Temperung bei 580° C. Die weitgehend reversiblen Änderungen unterhalb der einmal erreichten Temperatur wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet

abhängigkeit des Thomson-Koeffizienten  $\gamma$  berechneten absoluten differentiellen Thermospannung des Silbers<sup>8</sup>

$$\Theta_{Ag}(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{\gamma'_{Ag}}{T} dT \quad (4)$$

bestimmt, nachdem durch Kontrollversuche sichergestellt war, daß die Absolutwerte der beiden Materialien verschiedene Vorzeichen besitzen.

Fig. 3 zeigt den Thermospannungsverlauf einer Schicht, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt war und denselben Temperungs-

<sup>8</sup> JUSTI, E.: Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, S. 89. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1948. Dort finden sich auch Zahlenangaben über die Absolutwerte differentieller Thermospannungen.

prozessen unterworfen wurde wie die in Fig. 1 besprochene Schicht. Die aus den verschiedenen Meßverfahren gewonnenen Ergebnisse werden in folgender Weise einander zugeordnet:

Aus der Elektronentheorie folgt für die absolute differentielle Thermospannung  $\Theta$  eines Überschußhalbleiters bei der absoluten Temperatur  $T$  <sup>7</sup> unter Vernachlässigung des erst bei tiefen Temperaturen wirksam werdenden Einflusses gerichteter Schallquantenstreuung <sup>9</sup>:

$$\Theta = - \frac{k_0}{e} \left[ \frac{\int_0^\infty \tau W^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial W} dW}{k_0 T \int_0^\infty \tau W^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial W} dW} - \frac{\zeta}{k_0 T} \right]. \quad (5)$$

Hierin bedeuten:

$k_0 = 8,62 \cdot 10^{-5}$  eV/Grad die Boltzmann-Konstante,

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Asec die Elementarladung,

$\tau$  die je nach Streumechanismus von der Term Lage im Leitungsband in verschiedener Weise abhängige Stoßzeit der Elektronen,

$W$  die — hier und bei allen weiteren Betrachtungen von der Unterkante des Leitungsbandes an gezählte — Elektronen-Energie

$f_0 = \left[ 1 + \exp \left( \frac{W - \zeta}{k_0 T} \right) \right]^{-1}$  die Fermische Verteilungsfunktion und

$\zeta$  die Lage der Fermi-Kante, ebenfalls auf die Unterkante des Leitungsbandes bezogen.

Zur Bestimmung der Integrale in Gl. (5) ist die Kenntnis der Energieabhängigkeit von  $\tau$  erforderlich. Für die verschiedenen genauer untersuchten Streumechanismen liefert die Theorie durchweg Potenzgesetze des Typs

$$\tau = a_\alpha \cdot W^\alpha. \quad (6)$$

In den Koeffizienten  $a_\alpha$  sind hierbei die energieunabhängigen Einflußgrößen (z.B. Temperatur, Störstellen-Konzentration usw.) zusammengefaßt.

Aus Gl. (5) und (6) folgt durch partielle Integration mit den Variablentransformationen

$$W = x \cdot k_0 T, \quad \zeta = y \cdot k_0 T: \quad (7)$$

$$\Theta = - \frac{k_0}{e} \left[ \frac{(\alpha + \frac{5}{2}) \cdot F_{\alpha + \frac{3}{2}}}{(\alpha + \frac{3}{2}) \cdot F_{\alpha + \frac{1}{2}}} - y \right] \quad (8)$$

mit

$$F_i = \int_0^\infty x^i f_0 dx. \quad (8a)$$

<sup>9</sup> HERRING, C.: Phys. Rev. 96, 1163 (1954).

Da die Integrale  $F_i^{10}$  nur vom Entartungsgrad  $y = \zeta/k_0 T$  abhängen, gibt Gl. (8) — sofern der Exponent  $\alpha$  der Streuformel (6) bekannt ist — die Möglichkeit zur expliziten Berechnung von  $\Theta$  als Funktion von  $y$ .

Die vorliegenden Messungen gaben jedoch noch keine sicheren Hinweise auf den vorherrschenden Streumechanismus. Deshalb wurde zunächst in dem erwarteten Wertebereich  $\Theta$  als Funktion des Entartungsgrades für verschiedene plausible Streuprozesse berechnet, und zwar für  $\alpha = -\frac{1}{2}$  (Streuung durch den akustischen Zweig der Gitterschwingungen<sup>11</sup>),

$\alpha = 0$  (Streuung an neutralen Störstellen<sup>5</sup>) und

$\alpha = \frac{1}{2}$  (Streuung durch den optischen Zweig der Gitterschwingungen in heteropolar gebundenen Kristallen<sup>4</sup>).

HOWARTH und SONDHEIMER<sup>4</sup> beschränken die Gültigkeit der Streuformel nach MOTT und FRÖHLICH auf den Bereich hoher Temperaturen ( $T \geq T_{\text{char}}$ ) und großer Elektronenenergien ( $W > k_0 T_{\text{char}}$ ), da nur dann infolge der starken Wechselwirkung der Elektronen mit den Polarisationswellen des Ionengitters die zur Definition einer universellen Stoßzeit notwendige Voraussetzung — Energieaustausch beim „Stoß“ klein gegen die Ausgangsenergie des Elektrons — zutrifft. Bei der durchweg starken Entartung der Leitungselektronen im CdO ist die Forderung nach hohen Energien praktisch von der Gesamtheit der Elektronen erfüllt. Eine Abschätzung der von HOWARTH und SONDHEIMER angegebenen Näherungen für den Temperaturbereich unterhalb der charakteristischen Temperatur — nach WRIGHT etwa 500 °K — bis herab zur Raumtemperatur zeigt auch dort noch brauchbare Übereinstimmung mit den aus der Gleichung von FRÖHLICH und MOTT folgenden Ergebnissen, so daß deren Anwendung hier gerechtfertigt erscheint.

Der graphischen Darstellung  $\Theta = f(y)$  mit  $\alpha$  als Parameter konnten die zu den gemessenen Werten der absoluten Thermokraft gehörenden Entartungsgrade entnommen werden. Daraus erhält man die Elektronenkonzentration mit Hilfe der Gleichung<sup>12</sup>

$$n_e = \frac{4\pi}{h^3} (2m^*)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty \sqrt{W} f_0 dW, \quad (9)$$

n der  $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  Wsec<sup>2</sup> das Plancksche Wirkungsquantum und  $m^*$  die — zunächst noch unbekannte — effektive Masse der Leitungselektronen sind.

Durch Einführung der Transformationen (7) und der Masse  $m_0$  des freien Elektrons läßt sich Gl. (9) umformen in

$$n_e = \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot n_0 \cdot F_{\frac{3}{2}}(y) \quad (10)$$

<sup>10</sup> Zusammenfassende Übersicht z.B. bei MADELUNG, O.: Halbleiter. In Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 58.

<sup>11</sup> BARDEEN, J., u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **80**, 72 (1950).

<sup>12</sup> SEITZ, F.: Modern Theory of Solids, p. 144. New York: McGraw-Hill 1940.



mit

$$n_0 = \frac{4\pi}{h^3} (2m_0 k_0 T)^{\frac{3}{2}} \quad (10a)$$

und

$$F_{\frac{1}{2}} = \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \cdot f_0(x, y) \cdot dx. \quad (10b)$$

Die mit Hilfe von Gl. (10) unter der Annahme  $m^* = m_0$  aus dem Thermospannungsverlauf der Fig. 3 berechneten Konzentrationswerte sind zusammen mit dem der Fig. 1 entnommenen Konzentrationsverlauf aus Hallspannungsmessungen in Fig. 4 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die aus den verschiedenen Meßverfahren gewonnenen Ergebnisse zeigen, abgesehen von den Absolutwerten, grundsätzlich denselben Verlauf. Es ist naheliegend, den Unterschied in den Absolutwerten auf den Quotienten  $(m^*/m_0)^{\frac{3}{2}}$  in Gl. (10) zurückzuführen. Trägt man deshalb  $n_0 \cdot F_{\frac{1}{2}}$  aus Thermospannungsmessungen über den zugehörigen Konzentrationswerten aus Hallspannungsmessungen auf (Fig. 5),

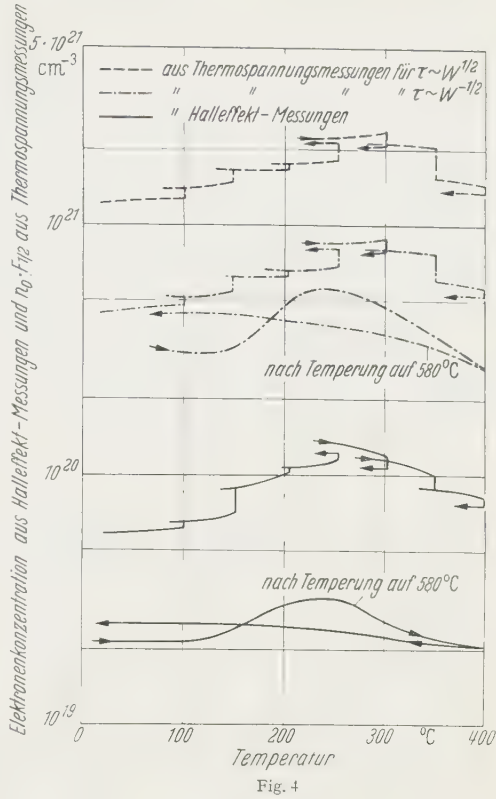


Fig. 4

Fig. 4. Vergleich der Konzentrationsbestimmungen aus Hall-Spannungs- und Thermospannungsmessungen mit der Annahme  $m^* = m_0$ . Die grundsätzlich im gleichen Sinne verlaufende Auswertung für  $\alpha = 0$  (Stoßzeit energieunabhängig) wurde mit Rücksicht auf die Übersichtlichkeit der Darstellung weggelassen

Fig. 5. Elektronenkonzentration aus Thermospannungsmessungen mit der Annahme  $m^* = m_0$  für verschiedene angenommene Streumechanismen als Funktion der zugehörigen Konzentrationswerte aus Hall-Spannungsmessungen. Die neben den Streuformeln angegebenen Werte für die effektive Elektronenmasse ergeben sich nach Gl. (10) aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden

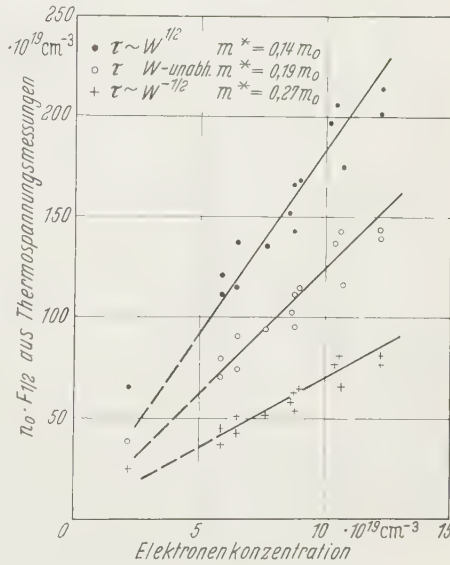


Fig. 5

so ergibt sich der aus Gl. (10) zu erwartende lineare Verlauf mit den Steigungen  $(m_0/m^*)^{\frac{1}{2}}$ . Man erhält hieraus bei Annahme ausschließlicher Streuung an Schallquanten  $m^* \approx 0,27 m_0$ , an neutralen Störstellen  $m^* \approx 0,19 m_0$  und an Polarisationswellen in Ionengittern  $m^* \approx 0,14 m_0$ .

Die Gegenüberstellung der mit den verschiedenen Meßverfahren gewonnenen Ergebnisse zeigt, daß die Bestimmung der Elektronenkonzentration nicht merklich durch die vermuteten Schichtinhomogenitäten beeinflusst wird. Wie weit sich dieser Einfluß auf die Bestimmung der Beweglichkeit auswirkt, ist aus den bisherigen Untersuchungen noch nicht abzusehen. Verbindliche Aussagen über den vorherrschenden Streumechanismus und über die Größe der effektiven Elektronenmasse können ebenfalls erst nach Hinzuziehung weiterer unabhängiger Meßverfahren gemacht werden, aus denen zumindest einer der beiden Parameter unmittelbar bestimmt werden kann.

### 3. Optische Absorption und Dispersion

a) Meß- und Auswerteverfahren; orientierende Voruntersuchungen. Die durch die Untersuchung der elektrischen Schichteigenschaften ge-

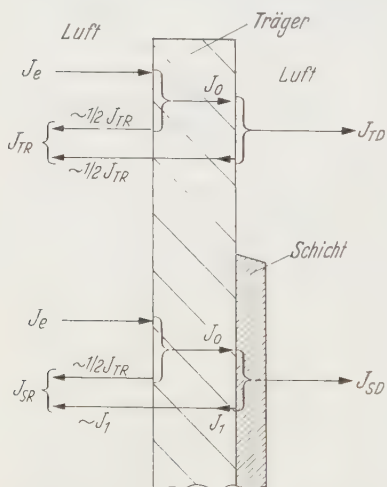


Fig. 6. Schema der Intensitätsverteilung im Träger allein und im System Schicht + Träger. Träger-Reflexionsanteile höherer Ordnung vernachlässigt

wonnenen Ergebnisse sollten sich auch im Verlauf der optischen Konstanten widerspiegeln. An einer Reihe auf Quarzglas aufgestäubter Schichten wurden deshalb neben Halleffekt und Leitfähigkeit Absorption und Dispersion im Spektralbereich  $0,3$  bis  $2,5 \mu$  untersucht. Da die optische Schichtdicke in der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$  lag, wurde zur Ausschaltung der Interferenzen das von STUKE<sup>13</sup> angegebene Verfahren benutzt, das außer der Durchlässigkeit auch das Reflexionsvermögen bei fast senkrechtem Lichteinfall (Einfallswinkel etwa  $4^\circ$ ) zu messen gestattet.

Die gemessenen Intensitäten  $J_{SD}$  (von Schicht und Träger durchgelassen),  $J_{SR}$  (von Schicht und Träger reflektiert),  $J_{TD}$  (vom Träger allein durchgelassen) und  $J_{TR}$  (vom Träger allein reflektiert) sind nach Fig. 6 mit der Durchlässigkeit  $D = J_{SD}/J_0$  und dem Reflexionsvermögen

<sup>13</sup> STUKE, J.: Z. Physik **134**, 194 (1953).

$R = J_1/J_0$  der Schichten durch die Beziehung

$$\frac{J_{TD} + J_{TR} - J_{SR}}{J_{SD}} = \frac{1 - R}{D} \quad (11)$$

verknüpft. Hierfür erhält man nach Einsetzen der strengen Beziehungen für die Durchlässigkeit und das Reflexionsvermögen einer absorbierenden Schicht der Dicke  $d$  mit dem komplexen Brechungsindex  $n_s = n_s - ik$  auf einem absorptionsfreien Träger mit dem Brechungsindex  $n_T$ <sup>14</sup>:

$$\frac{1 - R}{D} = \frac{4n_s n_T [(n_s + 1)^2 + k^2] e^{Kd} - 4n_s n_T [(n_s - 1)^2 + k^2] e^{-Kd} + 16n_T (n_s^2 + k^2) \cos \varphi + 8n_T k (n_s^2 + k^2 - 1) \sin \varphi}{16n_T (n_s^2 + k^2) + k^2} \quad (12)$$

mit  $\varphi = \frac{2n_s \cdot d}{\lambda} \cdot 2\pi$  und  $K = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot k$ .

Da in allen Fällen innerhalb des untersuchten Ultrarotgebietes  $k \ll n_s$  war, ergibt sich daraus als brauchbare Näherung für die Auswertung in diesem Spektralgebiet:

$$\frac{J_{TD} + J_{TR} - J_{SR}}{J_{SD}} \approx \frac{(n_s + 1)^2}{4n_s} e^{Kd} - \frac{(n_s - 1)^2}{4n_s} e^{-Kd} \quad (13)$$

Damit wurde die Absorptionskonstante  $K$  berechnet, nachdem der Brechungsindex  $n_s$  aus der Lage der Interferenzmaxima und -minima bestimmt worden war [vgl. Gl. (14)].

Als Strahlungsempfänger dienen im sichtbaren Bereich und im nahen Ultraviolett ein Selen-Photoelement, im Ultraroten — unter Verwendung von Wechsellicht — eine PbS-Zelle. Bei beiden Strahlungsempfängern war durch Kontrollversuche hinreichende Linearität der Anzeige gewährleistet.

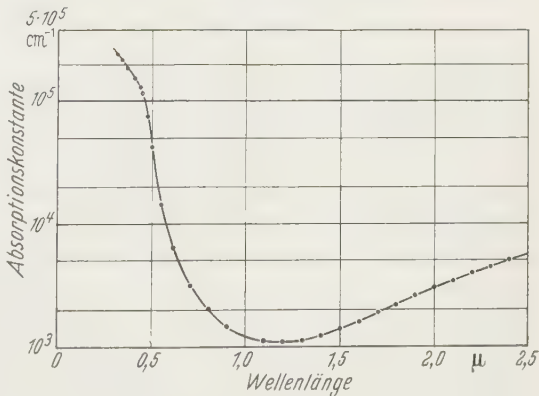


Fig. 7. Charakteristischer Absorptionsverlauf einer CdO-Schicht

Fig. 7 gibt ein charakteristisches Beispiel für die Absorption des CdO. Über den Verlauf im Bereich der Eigenabsorption unterhalb  $1 \mu$

<sup>14</sup> MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Teil I, S. 154. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1950.

liegen bereits Veröffentlichungen vor<sup>15</sup>; in Kürze wird über eine ausführliche Untersuchung berichtet werden. Hier soll die Diskussion auf den langwelligen Bereich beschränkt bleiben, in dem die Absorptionskonstante monoton mit der Wellenlänge zunimmt.

Es lag nahe, die Absorption in diesem Bereich auf die Wirkung freier Elektronen zurückzuführen. Diese Annahme wurde jedoch erheblich in Frage gestellt durch eine Arbeit von MIŁOSŁAWSKI<sup>16</sup>, der die

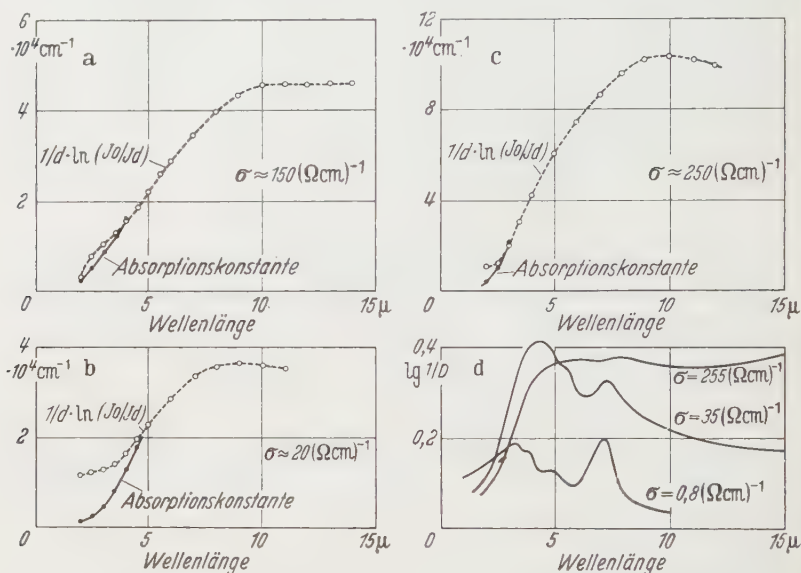


Fig. 8 a–d. Gegenüberstellung einer Auswahl der Miłosławskischen Untersuchungsergebnisse (d) und eigener orientierender Messungen an verschiedenen Schichten (a bis c). Gestrichelt: Absorption näherungsweise bestimmt aus dem Verhältnis von durchgelassener Intensität  $J_d$  zu einfallender Intensität  $J_0$  ohne Berücksichtigung der Reflexion. Ausgezogene Kurvenabschnitte in a bis c: Absorptionskonstante aus den Durchlässigkeitsmessungen unter Verwendung der strengen Interferenzformeln für absorbierende Schichten berechnet

Absorption durch Kathodenzerstäubung hergestellter CdO-Schichten auf Steinsalzträgern im Wellenlängenbereich 1 bis  $15\ \mu$  untersuchte. Fig. 8d zeigt eine typische Auswahl der Miłosławskischen Ergebnisse. Der Absorption durch freie Träger sind zahlreiche Banden überlagert. Durch geeignete Präparation gelang MIŁOSŁAWSKI die Isolierung einzelner scharfer Absorptionslinien und einer breiten Bande mit einem Maximum bei  $3\ \mu$ , die durch Elektronenübergänge zwischen diskreten Störstellentermen in der verbotenen Zone bzw. zwischen einem Störstellenterm und dem Leitungsband gedeutet werden.

<sup>15</sup> DUNSTÄDTER, H.: Z. Physik **137**, 383 (1954). — STUKE, J.: Z. Physik **137**, 401 (1954).

<sup>16</sup> MIŁOSŁAWSKI, W.K.: Opt. i. Spektrosk. **3**, 251 (1957).

Eigene orientierende Messungen im längerwelligen Ultrarot\*, bei denen oberhalb  $2,5\mu$  allerdings nur die Durchlässigkeit bestimmt werden konnte, zeigen völlig andersartige Ergebnisse (Fig. 8a—c). Der näherungsweise aus der Durchlässigkeit allein bestimmte Absorptionsverlauf entspricht grundsätzlich dem aus der Anwendung der Drudeschen Gleichungen für die Absorption durch freie Elektronen berechneten Verlauf. Schwache Deformationen der Absorptionskurven liegen an den Stellen maximaler Reflexion durch Interferenz; sie werden durch Anwendung der exakten Interferenzformeln<sup>14</sup> zur Berechnung der Absorptionskonstanten ausgeglichen. Bei den hier untersuchten CdO-Schichten finden sich somit keinerlei Andeutungen für irgendwelche selektiven Störstellenabsorptionen im nahen Ultrarot. Der Rückschluß auf die ausschließliche Wirkung freier Elektronen scheint also gerechtfertigt.

Die Diskrepanzen zwischen den Miloslawskischen und den hier vorliegenden Ergebnissen sind offensichtlich auf die Verschiedenartigkeit der mannigfach wählbaren Entladungsbedingungen bei der Schichtherstellung (Gaszusammensetzung, Stromdichte, Kühlungsverhältnisse usw.) zurückzuführen. Darauf deutet vor allem der mehrfach von MILOSLAWSKI angeführte Hinweis auf eine Graufärbung der Schichten, der auf Einschlüsse metallischen Kadmiums, beispielsweise in Kolloidform, schließen läßt. Die hier untersuchten Schichten waren dagegen je nach Lage der Eigenabsorptionskante klar rotbraun, gelb oder grünlich gefärbt.

In einem Falle — bei Aufstäubung in fast reinem Stickstoff auf NaCl-Träger — wurde auch der von MILOSLAWSKI beschriebene graue Schichttyp mit hohem Überschuß metallischen Kadmiums erhalten, allerdings so locker aufgebaut, daß eine zuverlässige Absorptionsmessung nicht möglich war. Weitere Untersuchungen hierzu sollen gegebenenfalls folgen.

Die weitere Auswertung und Diskussion beschränkt sich auf die unterhalb  $2,5\mu$  gewonnenen Ergebnisse, da hierbei zur Berechnung der Absorptionskonstanten auch die Reflexionen berücksichtigt werden konnten.

Der Realteil  $n_s$  des komplexen Schichtbrechungsindex wurde aus der Lage der Interferenzextrema des Reflexionsvermögens — ein Beispiel hierfür zeigt Fig. 9 — bestimmt. Da in allen untersuchten Fällen der

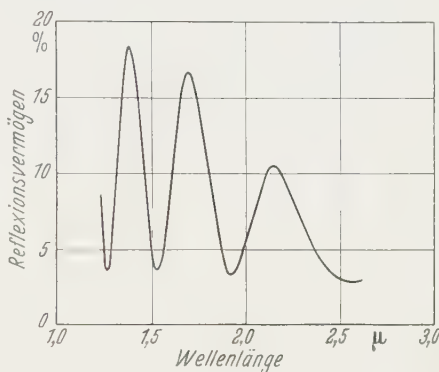


Fig. 9. Durch Interferenz bestimmter Reflexionsverlauf einer CdO-Schicht

\* Dem Direktor des Deutschen Kunststoff-Instituts, Herrn Professor Dr. K. H. HELLWEGE, danke ich für das freundliche Entgegenkommen, diese Messungen an dem Ultrarotspektrographen des Deutschen Kunststoff-Instituts vornehmen zu lassen.



Absorptionskoeffizient  $k$  sehr klein gegen  $n_s$  war, Änderungen der Phasenbeziehungen bei Reflexion an den Schichtgrenzflächen also zu vernachlässigen waren, konnte  $n_s$  aus der Interferenzbedingung für die Lage der Reflexionsextrema absorptionsfreier Schichten bei senkrechtem Einfall

$$2n_s d = z \cdot \lambda_z \quad (14)$$

( $z=1, 2, 3, \dots$  im Reflexionsminimum,  $=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$  im Reflexionsmaximum) berechnet werden.

b) *Diskussion der Meßergebnisse.* Die Auswertung der Ultrarotmessungen ergab eine unerwartet große Dispersion und eine stärkere Wellenlängenabhängigkeit der Absorption, als auf Grund der klassischen Vorstellungen zu erwarten war. Es bleibt zunächst zu untersuchen, worauf diese Abweichungen zurückgeführt werden können.

Aus dem Drude-Zenerschen Ansatz<sup>17</sup> für die gedämpfte Bewegung eines Elektrons der Geschwindigkeit  $v$  unter dem Einfluß eines elektrischen Wechselfeldes  $E_0 \cdot e^{i\omega t}$

$$m^* \frac{dv}{dt} + \frac{m^*}{\tau} v = e \cdot E_0 e^{i\omega t} \quad (15)$$

folgt die stationäre Lösung

$$v = \frac{e}{m^*} \cdot \frac{\tau}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t}. \quad (16)$$

Dabei wird die Relaxationszeit  $\tau$  als repräsentativ für die Gesamtheit aller freien Elektronen angesehen. Tatsächlich ist diese mit der mittleren Stoßzeit identische Größe je nach Art der Elektronenstreuung durch die Termelage der Elektronen im Leitungsband bestimmt. Die Teilkonzentration  $dn_e$  der Elektronen im Energieintervall  $W \dots W + dW$  liefert demnach zur Stromdichte  $j$  den Beitrag

$$dj = e \cdot v(W) \cdot dn_e. \quad (17)$$

Daraus folgt für die komplexe Leitfähigkeit:

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{m^*} \int \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} dn_e - i\omega \frac{e^2}{m^*} \int \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} dn_e. \quad (18)$$

Für den Realteil  $n_s$  und den Imaginärteil  $k$  des komplexen Brechungsindex  $n_s = n_s - ik$  ergeben sich damit die Kombinationen

$$\left. \begin{aligned} n_s^2 - k^2 &= \varepsilon_g + \frac{1}{\omega \varepsilon_0} \operatorname{Im}(\sigma) \\ &= \varepsilon_g - \frac{e^2}{\varepsilon_0 m^*} \int \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} dn_e \end{aligned} \right\} \quad (19a)$$

<sup>17</sup> MADELUNG, O.: Halbleiter. In Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 210.

und

$$\left. \begin{aligned} n_s k &= \frac{1}{2\omega \varepsilon_0} \operatorname{Re}(\sigma) \\ &= \frac{e^2}{2\omega \varepsilon_0 m^*} \cdot \int \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d n_e \end{aligned} \right\} \quad (19b)$$

( $\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-14}$  Asec/Vcm ist die Influenzkonstante,  $\varepsilon_g$  die in dem untersuchten Bereich als frequenzunabhängig anzusehende Dielektrizitätskonstante des Kristallgitters).

Bei allen Messungen war  $\omega \tau \gg 1$  und  $n_s \gg k$ ; für diesen Grenzfall erhält man nach Einführung der Absorptionskonstanten  $K = 2\omega k/c_0$  ( $c_0$  = Vakuumlichtgeschwindigkeit):

$$n_s^2 = \varepsilon_g - \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m^*} \cdot \frac{1}{\omega^2} \quad (20a)$$

und

$$\left. \begin{aligned} n_s K &= \frac{e^2}{\varepsilon_0 c_0 m^*} \times \\ &\times \frac{1}{\omega^2} \cdot \int \frac{1}{\tau} d n_e \\ &= \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 c_0 m^*} \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle \frac{1}{\omega^2} \end{aligned} \right\} \quad (20b)$$

Hierbei deutet die eckige Klammer die Mittelung der Stoßfrequenzen  $1/\tau$  über die durch Lichteinstrahlung geänderte Elektronenverteilung an. Dieser Störungseinfluß sollte sich, wie Gl. (20) zeigt, nur in der Absorption, nicht jedoch im Dispersionsverlauf bemerkbar machen.

Der aus Gl. (20a) folgende lineare Zusammenhang zwischen dem Quadrat des Brechungsindex und dem Quadrat der Wellenlänge  $\lambda = 2\pi c_0/\omega$  wurde durch die Experimente gut bestätigt. Fig. 10 zeigt dies an einigen Beispielen. Die Extrapolation auf  $\lambda^2 = 0$  ergibt für die Dielektrizitätskonstante des Gitters den Wert  $\varepsilon_g = 5,6$ .

Die Steigungen der Dispersions-„geraden“ sind nach Gl. (20a) proportional zum Quotienten von Elektronenkonzentration und effektiver Elektronenmasse:

$$\frac{d(n_s^2)}{d(\lambda^2)} = - \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \frac{e}{2\pi c_0} \right)^2 \frac{n_e}{m^*} \quad (21)$$

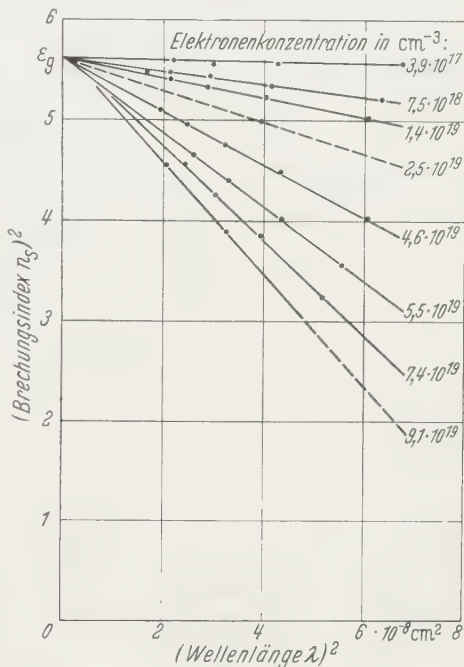


Fig. 10. Dispersion einiger CdO-Schichten in der Darstellung  $n_s^2 = f(\lambda^2)$  für verschiedene Elektronenkonzentrationen

Auch diese Schlußfolgerung stimmt, wie die Darstellung von  $d(n_s^2)/d(\lambda^2)$  über den aus Hallspannungsmessungen berechneten Elektronenkonzentrationen in Fig. 11 zeigt, in allen untersuchten Fällen mit den experimentellen Ergebnissen überein. Aus Fig. 11 ergibt sich mit Gl. (21) als zuverlässiger Mittelwert für die effektive Elektronenmasse:

$$m^* = 0,14 m_0 \star.$$

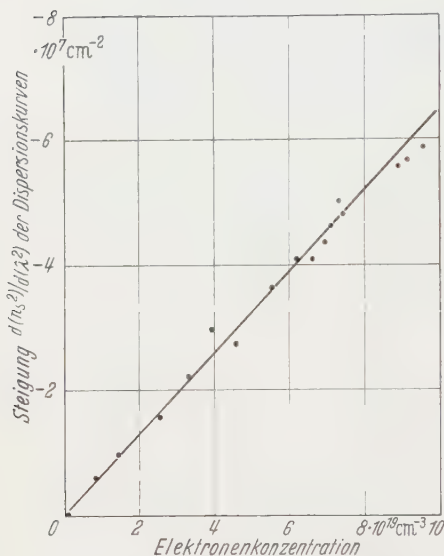


Fig. 11. Steigung  $d(n_s^2)/d(\lambda^2)$  der Dispersionskurven als Funktion der aus Hall-Spannungsmessungen berechneten Elektronenkonzentration

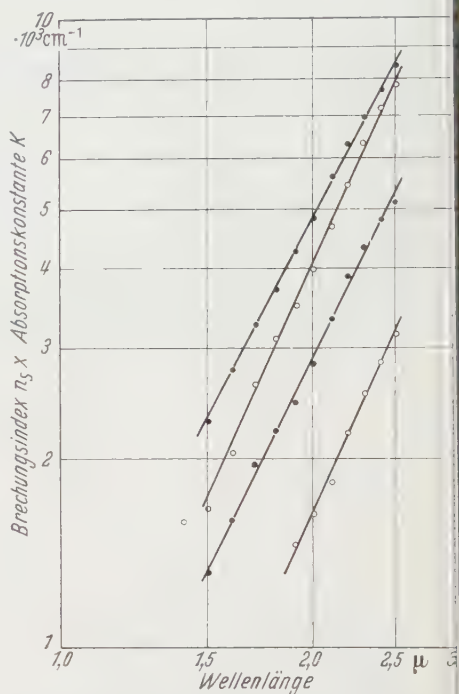


Fig. 12. Das Produkt von Brechungsindex und Absorptionskonstante einiger Schichten als Funktion der Wellenlänge in doppeltlogarithmischer Darstellung

Die Auswertung der Absorptionsmessungen ergibt für das Produkt  $n_s K$  durchweg eine stärkere als quadratische Abhängigkeit von der Wellenlänge. Statt des Exponenten 2 findet man, wie die doppeltlogarithmische Darstellung in Fig. 12 für einige Fälle zeigt, durchweg Werte zwischen 2,5 und 3. Daraus muß geschlossen werden, daß die mittlere Stoßfrequenz der Elektronen in Gl. (20b) von der Frequenz des eingestrahlten Lichts abhängt. Diese zunächst willkürlich erscheinende Annahme wird durch Betrachtung der Absorption als Quantenprozeß plausibel. Erregung der Elektronen mit der Frequenz  $\omega$  bedeutet

★ WRIGHT u. Mitarb.<sup>3</sup> geben für die effektive Masse der Leitungselektronen in CdO-Sinterproben Werte zwischen  $0,05 m_0$  und  $0,15 m_0$  an, in einem anderen Fall — bei Verwendung einfacher Näherungen für die aus der Theorie folgenden Beziehungen — einen Wert von  $0,3 m_0$ .

dann Absorption von Lichtquanten der Energie  $\hbar\omega$ ; dadurch gelangen die Elektronen vom Ausgangsniveau  $W_0$  im Leitungsband auf das Niveau  $W_e = W_0 + \hbar\omega$  (indirekter Übergang unter Impulsaustausch mit Gitterstörungen). Maßgeblich für die die Absorption bestimmende Dämpfung sollten demnach die Streuprozesse in den Anregungszuständen  $W_e$  sein. Ist also die mittlere Stoßzeit bei einem gegebenen Streumechanismus eine Funktion der Term Lage  $W$  im Leitungsband, so ist das Produkt  $n_s K$  in Gl. (20b) durch den Mittelwert von  $1/\tau(W_e)$  bestimmt. Man darf hier nicht — wie bisher bei Anwendung der klassischen Theorie üblich — die mittlere Stoßzeit  $\tau_0$  zugrundelegen, die die Leitfähigkeit bei Anlegen eines Gleichfeldes bestimmt.

Das bedeutet unter der Voraussetzung  $\hbar\omega \gg W_0$  bzw.  $W_e \approx \hbar\omega$ , wenn einer der durch Gl. (6) beschriebenen Streuprozesse vorliegt,

$$n_s K \sim \left\langle \frac{1}{\tau(\hbar\omega)} \right\rangle \cdot \frac{1}{\omega^2} \sim \frac{1}{\omega^{2+\alpha}}, \quad (22)$$

d.h. bei Streuung an Schallquanten:  $n_s K \sim \omega^{-1,5}$ ; an neutralen Störstellen:  $n_s K \sim \omega^{-2}$ ; an Polarisationswellen im Ionengitter:  $n_s K \sim \omega^{-2,5}$ ; an ionisierten Störstellen (mit  $\alpha = 1,5^{18}$ ):  $n_s K \sim \omega^{-3,5}$ .

Daß der hier beschriebenen Vorstellung offenbar nicht nur anschauliche Bedeutung zukommt, ergibt sich aus dem quantitativen Vergleich mit der durch quantenmechanische Störungsrechnung ermittelten Absorptionsformel<sup>19</sup> für den (beim CdO nicht vorliegenden) Fall reiner Schallquantenstreuung eines nicht entarteten Elektronengases. Danach ist für  $\omega\tau \gg 1$

$$n_s K = \frac{1}{\varepsilon_0 c_0} \cdot \frac{\sigma_0}{\omega^2 \tau_0^2} \cdot \frac{4}{9} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{\pi \hbar_0 T}} \cdot M, \quad (23)$$

wobei  $\tau_0$  die die „Gleichfeld“-Leitfähigkeit  $\sigma_0$  bestimmende mittlere Stoßzeit und  $M$  ein komplizierter Mittelungsfaktor ist ( $M \approx 1$  für  $\hbar\omega \gg \hbar_0 T$ ).

Die Abschätzung nach Gl. (20b) erfolge unter der vereinfachenden Annahme, daß bei Lichteinstrahlung  $\hbar\omega$  groß gegen alle statistisch verteilten Anfangszustände  $W_0$  sei. Dann ist für  $\tau = a \cdot W^{-\frac{1}{2}}$  näherungsweise

$$\left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle \approx \frac{1}{a} \sqrt{\hbar\omega}$$

und

$$n_s K \approx \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 c_0 m^* \omega^2 a} \sqrt{\hbar\omega}. \quad (24)$$

Zum Vergleich mit Gl. (23) wird noch die aus dem Boltzmannschen Stoßansatz folgende Leitfähigkeit  $\sigma_0$ <sup>20</sup> eingeführt:

$$\sigma_0 = -\frac{16\pi}{3\hbar^3} e^2 (2m^*)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \tau W^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial W} dW. \quad (25)$$

<sup>18</sup> CONWELL, E. M., u. V. WEISSKOPF: Phys. Rev. **77**, 388 (1950).

<sup>19</sup> FAN, H. Y., W. SPITZER u. R. J. COLLINS: Phys. Rev. **101**, 566 (1956).

<sup>20</sup> SEITZ, F.: Modern Theory of Solids, p. 176. New York: McGraw-Hill 1940.

Daraus folgt für Schallquantenstreuung  $\tau = aW^{-\frac{1}{2}}$  nach Einführung von  $n_e$  aus Gl. (9) und der Variablentransformation (7)

$$\sigma_0 = -\frac{e^2 n_e}{m^*} \cdot \frac{2a}{3 \sqrt{k_0 T}} \cdot \frac{\int_0^\infty x \frac{\partial f_0}{\partial x} dx}{\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} f_0 dx} = \frac{e^2 n_e}{m^*} \frac{2a}{3 \sqrt{k_0 T}} \cdot \frac{\int_0^\infty f_0 dx}{\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} f_0 dx} \quad (26)$$

und für den Fall fehlender Entartung ( $f_0 = e^{\mathcal{V}} \cdot e^{-x}$ ):

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n_e}{m^*} \frac{2a}{3 \sqrt{k_0 T}} \frac{\int_0^\infty e^{-x} dx}{\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx} = \frac{e^2 n_e}{m^*} \frac{4a}{3 \sqrt{\pi k_0 T}}. \quad (27)$$

Mit

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n_e}{m^*} \cdot \tau_0$$

folgt daraus:

$$\tau_0 = \frac{4a}{3 \sqrt{\pi k_0 T}}. \quad (28)$$

Aus Gl. (24), (27) und (28) erhält man schließlich

$$n_s K = \frac{1}{\varepsilon_0 c_0} \cdot \frac{\sigma_0}{\omega^2 \tau_0^2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \sqrt{\frac{\hbar \omega}{\pi k_0 T}}. \quad (29)$$

Diese aus der klassischen Absorptionsformel unter sehr summarischer Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit von  $\tau$  hergeleitete Beziehung stimmt mit dem Ergebnis der quantenmechanischen Rechnung in Gl. (23) bis auf einen Faktor 3 überein.

Die von FAN u. Mitarb. auch für den Fall überwiegender Streuung an ionisierten Störstellen durchgeführte Rechnung ergibt

$$n_s K \sim \omega^{-3,5},$$

ebenfalls in Übereinstimmung mit dem hier aus der Energieabhängigkeit von  $\tau$  geschlossenen Frequenzverlauf.

Wenn auch im allgemeinen nicht die einfachen Voraussetzungen vorliegen, die für den angeführten Sonderfall gemacht wurden, so scheint sich hier doch speziell für den Fall  $\hbar\omega \gg \zeta$  die Möglichkeit anzudeuten, unmittelbar aus den Abweichungen zwischen dem Frequenzverlauf der Absorption und dem klassischen  $1/\omega^2$ -Gesetz auf die Energieabhängigkeit der mittleren Stoßzeit und damit auf die wirksamen Streuprozesse zu schließen, die ja bei allen Leitfähigkeitsphänomenen durch vielfache Mittelungsprozesse nicht explizit in Erscheinung treten.

Die Anwendung dieser Überlegungen auf die Absorption der CdO-Schichten führt zunächst nur zu der Schlußfolgerung, daß die mittlere Stoßzeit mit der Energie im Leitungsband monoton zunimmt. Fig. 13



zeigt dies für einige charakteristische Fälle, bei denen  $\langle 1/\tau \rangle$  nach Gl. (20b) aus den gemessenen  $n_s$ - und  $K$ -Werten berechnet wurde. Eine genauere Analyse stieß auf folgende Schwierigkeiten:

1. Die Voraussetzung  $\hbar\omega \gg \zeta$  ist bei den im allgemeinen hochentarteten Schichten ( $\zeta \leq 0,55$  eV für  $m^* = 0,14 m_0$ ) nicht erfüllt. Eine erhebliche Herabsetzung der Elektronenkonzentration mit dem Ziel  $\zeta \leq 0$  führt wegen der damit notwendig verbundenen Forderung nach wesentlich größerer Schichtdicke zu präparativen Schwierigkeiten (mangelnde Haftfestigkeit und sehr lockerer Schichtaufbau mit starker Lichtstreuung).

2. Der untersuchte Frequenzbereich war zu schmal. Die Ausdehnung des Bereichs zu höheren Photonenenergien ist grundsätzlich durch den durchweg unterhalb  $1,5 \mu$  einsetzenden Einfluß der Eigenabsorption begrenzt. Ausdehnung zu kleineren Photonenenergien war auf Grund der vorhandenen experimentellen Mittel zunächst nicht möglich. Es ist jedoch vorgesehen, durch Erweiterung der Meßanordnung auf den Bereich größerer Wellenlängen den Verlauf von  $\langle 1/\tau \rangle$  bei kleineren Photonenenergien zu erfassen, aus dem dann durch Extrapolation auf  $\hbar\omega \rightarrow 0$  die die Gleichfeld-Beweglichkeit bestimmende Stoßzeit  $\tau_0$  bestimmt werden kann.

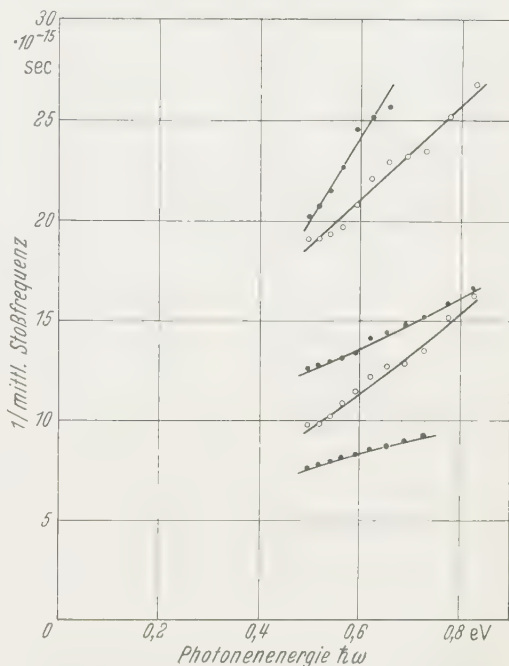


Fig. 13. Kehrwert der mittleren Stoßfrequenz — näherungsweise gleich der mittleren Stoßzeit — als Funktion der eingestrahlenen Photonenenergie

#### 4. Deutung der Leitungseigenschaften aus dem optischen Verhalten der Schichten

Die Gegenüberstellung der durch die verschiedenen experimentellen Verfahren gewonnenen Daten für die Elektronendichte läßt den Schluß zu, daß hier offenbar in keinem Falle unkontrollierbare Störungen durch Schichtinhomogenitäten wirksam werden, daß also auch die zunächst

zur Auswertung der Halleffekts- und Leitfähigkeitsmessungen gemachten Vorbehalte, soweit sie die Konzentrationsbestimmungen betreffen, hin-fällig sind.

Vergleicht man die aus den Absorptionsmessungen gezogene Schluß-folgerung, daß die mittlere Stoßzeit monoton mit der Elektronenenergie im Leitungsband zunimmt, mit den von der Theorie genauer unter-suchten Streumechanismen [Gl. (6)], so folgt daraus  $\alpha > 0$ , d.h. Streuung in polaren Gittern ( $\alpha = \frac{1}{2}$ ) oder an ionisierten Störstellen ( $\alpha = \frac{3}{2}$ ). Überwiegende Streuung an ionisierten Störstellen scheidet mit großer Wahrscheinlichkeit aus, da irgendein Zusammenhang zwischen Stoßzeit und Störstellenkonzentration bzw. Elektronenkonzentration, wie er aus der Conwell-Weißkopf-Gleichung zu erwarten ist, experimentell nicht gefunden wurde. Als naheliegende Schlußfolgerung bleibt demnach nur die Annahme überwiegender Streuung am optischen Zweig der Ionen-gitterschwingungen.

Unabhängig davon kommt man zu demselben Ergebnis durch den Vergleich der aus den Dispersionsmessungen bestimmten effektiven Elektronenmasse  $m^* = 0,14 m_0$  mit den aus der Annahme verschiedener Streumechanismen sich notwendig ergebenden  $m^*$ -Werten bei Auswer-tung der Thermokraftmessungen (Fig. 5). Auch hieraus wird die Gültig-keit der Streuformel  $\tau \sim W^{\frac{1}{2}}$  nahegelegt.

Da bei hoher Entartung der Temperatureinfluß auf die Beweglich-keit ausschließlich durch die Temperaturabhängigkeit des Faktors  $a$  in Gl. (6) bestimmt ist (für Ionengitterstreuung angenähert Proportio-nalität zu  $1/T$  in dem untersuchten Temperaturbereich\*), scheint es es sicher, daß der Beweglichkeitsverlauf nach Fig. 1 weitgehend durch Korngrenzeneinflüsse überdeckt ist. Dies wird besonders deutlich aus einer Gegenüberstellung der aus Halleffekt und Leitfähigkeit einerseits und Ultrarotmessungen andererseits ermittelten Werte für Konzentra-tion und Stoßzeit nach vorausgegangener Temperung (Fig. 14). Der Ver-lauf des Kehrwertes der mittleren Stoßfrequenz — näherungsweise gleich der mittleren Stoßzeit — zeigt in keinem Falle das aus den Leit-fähigkeitsmessungen folgende Minimum bei 200 °C. Der hier vorlie-gende monotone Anstieg läßt sich wesentlich einleuchtender deuten durch die Annahme, daß die bei der Schichtherstellung entstandenen Gitterstörungen mit zunehmender Temperatur allmählich ausheilen. Dies wird auch aus einer Reihe orientierender Elektronenbeugungs-Aufnahmen von HELWIG<sup>1</sup> nahegelegt.

Damit dürfte der in Gl. (2) enthaltene Beitrag  $1/\mu_1$  kein echter Streueffekt sein, sondern ist auf den Einfluß schlechtleitender Korn-grenzen zurückzuführen, der als Oberflächeneffekt im Absorptions-verlauf — abgesehen von einer schwachen Lichtstreuung — nicht

\* Vgl. hierzu die Fußnote auf S. 514.

merklich in Erscheinung tritt. Durch Multiplikation von Gl. (2) mit  $1/n_e \cdot e$  folgt nämlich für den spezifischen Widerstand:  $\varrho = \varrho_1 + \varrho_g$ . Man kommt damit zu der einleuchtenden Folgerung, daß sich der Schichtwiderstand aus Kristallit- und Korngrenzenwiderstand additiv zusammensetzt. Unter der Voraussetzung, daß die Dicke der schlecht leitenden Oberflächenschichten klein gegen den Kristallitdurchmesser ist, folgt daraus durch einfache Überlegungen sofort, daß sich der Einfluß der Korngrenzenwiderstände in Übereinstimmung mit dem Experi-

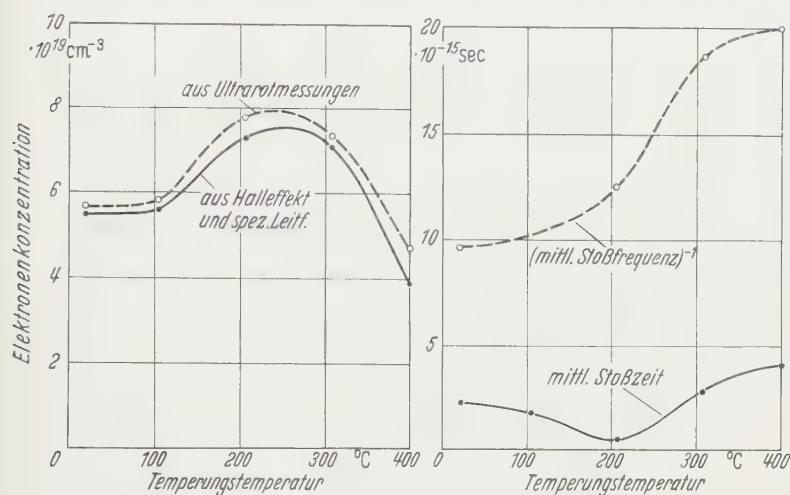


Fig. 14. Elektronenkonzentration und mittlere Stoßzeit als Funktion der Temperatur, gemessen bei Raumtemperatur. Ausgezogen: Aus Hall-Spannung und spezifischer Leitfähigkeit berechnet. Gestrichelt: Aus der Ultrarot-Absorption bei  $2,5 \mu$  und der Ultrarot-Dispersion mit  $m^* = 0,14 m_0$  berechnet

ment nur auf die Bestimmung von Leitfähigkeit und Beweglichkeit, nicht jedoch auf die Konzentrationsbestimmung auswirkt.

Die durch Gl. (2) vorgenommene Isolierung des Gitteranteils aus den Beweglichkeitsmessungen erscheint jedoch durchaus sinnvoll; denn der aus  $\mu_g \approx 220 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  und  $m^* = 0,14 m_0$  berechnete Wert für die Stoßzeit  $\tau_g = \mu_g \cdot m^*/e \approx 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$  zeigt brauchbare Übereinstimmung mit den aus der Absorption nach Temperung auf höhere Temperaturen erhaltenen Werten von durchweg  $2,0 \dots 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$ , speziell mit der Schlußfolgerung aus den Überlegungen in Abschnitt 3 b, daß die bei  $\hbar\omega = 0,5 \text{ eV}$  gemessenen Werte etwas größer sein sollten als die die Gleichfeld-Leitfähigkeit bestimmende Stoßzeit.

Abschließend seien die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit noch einmal kurz zusammengefaßt:

Aufgestäubte CdO-Schichten zeigen inhomogenen Aufbau mit schlecht leitenden Korngrenzen. Diese Inhomogenitäten wirken sich bei

der Auswertung von Widerstands- und Halleffektmessungen nur in der Bestimmung von Leitfähigkeit und Beweglichkeit, nicht jedoch in der Bestimmung der Elektronendichte aus.

Der Vergleich von Thermokraft- und Halleffektmessungen ermöglicht die Bestimmung des vorherrschenden Streuprozesses oder der effektiven Elektronenmasse, wenn einer der beiden Parameter von anderen Untersuchungen her bekannt ist.

Messungen der Absorption und Dispersion durch freie Träger in einem hochentarteten Halbleiter erweisen sich als besonders aufschlußreich, da einerseits die hohe Trägerdichte ( $10^{19}$  bis  $10^{20}$  cm $^{-3}$ ) eine deutliche und quantitativ auswertbare Dispersion bewirkt, andererseits noch nicht die durch starke Absorption verursachten, aus der Metalloptik bekannten Schwierigkeiten bei der Auswertung und Deutung der Meßergebnisse in Erscheinung treten.

Der Vergleich von Dispersions- und Hallspannungsmessungen ermöglicht die Bestimmung der effektiven Elektronenmasse zu  $m^* = 0,14 m_0$ . Bei bekanntem  $m^*$  kann umgekehrt die Elektronenkonzentration unmittelbar aus der Dispersion bestimmt werden.

Abweichungen des Absorptionsverlaufs vom klassischen  $1/\omega^2$ -Gesetz lassen sich (in hinreichender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der für einige Einzelfälle bekannten quantenmechanischen Rechnung) als Folge einer Frequenz- bzw. Energieabhängigkeit der mittleren Stoßzeit deuten und liefern Hinweise auf den vorherrschenden Streumechanismus. Für CdO folgt daraus überwiegende Streuung am optischen Zweig der Ionengitterschwingungen mit angenäherter  $1/T$ -Abhängigkeit für die Beweglichkeit. Isolierung des Gitteranteils aus dem durch Hallspannungs- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Beweglichkeitsverlauf (etwa 220 cm $^2$ /Vsec bei Raumtemperatur) ergibt für die mittlere Stoßzeit mit etwa  $1,7 \cdot 10^{-14}$  sec brauchbare Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Absorptionsmessungen.

Herrn Professor Dr.-Ing. H. KÖNIG möchte ich für die Bereitstellung aller experimentellen Hilfsmittel und mancherlei Ratschläge, Herrn Professor Dr. F. STÖCKMANN für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Hinweise und fördernde Diskussionen meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

## **Herstellung und Eigenschaften von PbTe-Photowiderständen mit kontrollierter stöchiometrischer Zusammensetzung\***

Von

KARL GÜRS

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Januar 1960)

Die Photowiderstände wurden in geschlossenen Zellen hergestellt und ohne Zulassen von Luft untersucht. Die stöchiometrische Zusammensetzung wurde vor dem Aufdampfen durch Tempern der Schichtsubstanz unter verschiedenen Tellurdampfdrücken beeinflusst. Bei den hochohmigen Schichten nimmt der Dunkelstrom von bestimmten Feldstärken an zum Teil überexponentiell mit der Spannung zu.

Die Photoempfindlichkeit wurde mit einer Wechsellichtmethode gemessen. Die dickeren auf gekühlten Schichtträger aufgedampften Schichten zeigen zwischen  $2,1$  und  $5,2\ \mu$  praktisch eine konstante Empfindlichkeit, wenn auf Belichtung mit konstanter Quantenzahl umgerechnet ist. Nach  $5,8\ \mu$  nimmt die Empfindlichkeit exponentiell ab. Unterhalb  $2,1\ \mu$  ist das Photosignal je nach der Vorbehandlung des Bleitellurids schwächer, stärker oder gleich dem Signal im langwelligen Teil des Spektrums.

Bei den Schichten im mittleren Bereich der Vorbehandlung zeigen die An- und Abklingkurven (Rechteckbelichtung,  $12,5\ \text{Hz}$ ) ein „Überschwingen“. Dies gilt im Langwelligen. Unterhalb  $2,1\ \mu$  ist der Photoeffekt träge.

Das bei gleichbleibender Wechsellichtintensität gemessene Photosignal erhöht sich auf ein Vielfaches, wenn man zusätzlich kurzwelliges Gleichlicht (unter  $2,1\ \mu$ ) einstrahlt.

Die Schichten wirken als Photoelement. — Der Schwellwert der Photoempfindlichkeit wurde gemessen.

### **I. Einleitung**

Die Bleisalze PbS, PbSe und PbTe bilden eine der klassischen Halbleitergruppen. Das rege Interesse an ihnen erklärt sich besonders durch ihre Anwendbarkeit in Photowiderständen als Strahlungsempfänger im Ultraroten. Es liegen zahlreiche Originalarbeiten und auch schon zusammenfassende Arbeiten vor, z.B.<sup>1, 2</sup>. Trotz des großen Aufwandes, der bisher zur Erforschung dieser Substanzen getrieben wurde, scheinen die meisten Eigenschaften ungeklärt oder ungesichert. In bezug auf den

\* Auszug aus einer Dissertation der Universität Frankfurt a. M.

<sup>1</sup> SCANLON, W. W.: Solid State Physics, vol. 9. New York and London: Academic Press 1959.

<sup>2</sup> MOSS, T. S.: Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1869 (1955).



Leitungsmechanismus bei Aufdampfschichten zieht man zur Deutung das Einkristallmodell oder Sperrschichtvorstellungen heran<sup>3,4</sup>. Der Bandabstand von PbTe (bei höheren Temperaturen) wurde aus Hall-Effektmessungen von CHASMAR und PUTLEY<sup>5</sup> zu 0,62 eV bestimmt. In neueren Arbeiten werden für den thermischen Bandabstand kleinere Werte, z.B. 0,43 eV<sup>3</sup> und 0,2 eV (siehe z.B. <sup>6</sup>), angegeben. Vor allem scheint noch die Frage offen, ob die z.B. von GIBSON<sup>7</sup> an Einkristallen gemessene langwellige Absorptionskante dem optischen Bandabstand entspricht. W.W. SCANLON<sup>1</sup> hat in neueren Messungen nur eine Absorptionskante bei langen Wellen gefunden. Er glaubt, daß (bei 300° K) der Bandabstand bei 0,32 eV liegt. GIBSON hat aber auch Messungen an dünnen Schichten ausgeführt<sup>7</sup> und eine Absorptionskante bei kürzeren Wellen gefunden. Unsere Messungen werden unter anderem zur Klärung dieser Frage beitragen.

## II. Präparativer Teil

### 1. Die Ausgangssubstanz

Bleitellurid ist im Handel nicht in der geforderten Reinheit erhältlich. Es läßt sich aber relativ einfach herstellen durch Zusammenschmelzen der Elemente im Hochvakuum. Wir benutzten Blei mit dem garantierten Reinheitsgrad von 99,996%. Das Tellur hatte nur eine Reinheit von 99,7%. Es wurde durch Destillation in einem Strom gereinigten Elektrolyt-Wasserstoffs und durch Destillation im Hochvakuum weiter gereinigt.

Zur Herstellung von Bleitellurid wurde am Blei zunächst die Oxydhaut entfernt. Dann wurden Blei und Tellur auf  $10^{-5}$  genau im stöchiometrischen Verhältnis zusammengewogen und in einem Quarzröhrchen am Hochvakuum abgeschmolzen. Dieses Röhrchen kam in ein weiteres Quarzrohr, welches ebenfalls ausgepumpt und in einem Ofen 2 Std auf 1000° C erhitzt wurde. Dabei erfolgte die vollständige Vereinigung von Blei und Tellur, ohne daß wegen der bei dieser Temperatur merklichen Gasdurchlässigkeit von Quarz eine Verunreinigung möglich war.

### 2. Der Zellkörper

Wenn man Bleitellurid-Aufdampfschichten ohne Zulassen von Luft untersuchen will, wird man sie am besten in geschlossenen Zellen herstellen, die sich am Hochvakuum abschmelzen lassen. Am brauchbar-

<sup>3</sup> SIMPSON, O., u. G. B. B. M. SUTHERLAND: Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. Ser. A **243**, 547 (1951).

<sup>4</sup> RITTNER, E. S.: Science **111**, 685 (1950).

<sup>5</sup> CHASMAR, R. P., u. E. H. PUTLEY: Semiconducting Materials, p. 208. London: Butterworths Sci. Publ. 1951.

<sup>6</sup> SMITH, R. A.: Semiconductors. Cambridge: University Press 1959.

<sup>7</sup> GIBSON, A. F.: Proc. Phys. Soc., Lond. B **63**, 756 (1950); **65**, 378 (1952).

sten hat sich eine Zellenform erwiesen, wie sie aus Fig. 1 oder Fig. 2 ersichtlich ist. Der Zellkörper ist 8 cm lang.

Die Stromzuführungsdrähte von 0,4 mm Durchmesser aus Wolfram wurden bei der Herstellung der Zelle am Ende zunächst 4 mm umgebogen, parallel liegend in etwa 3 mm Abstand verglast und mit dem umgebogenen Ende in den Boden des Dewareinsatzes (vgl. Abbildung) eingeschmolzen. Dieser Boden wurde angeschliffen, bis die Drahtenden in der Oberfläche lagen, und poliert. Auf die blanke Fläche von ungefähr 6 mm Durchmesser wurde dann Hydrokollag aufgestrichen, so daß eine leitende Verbindung zwischen den Drähten entstand. Nach dem Trocknen des Hydrokollags wurde der Stromdurchgang geprüft, für den Widerstand ergaben sich Werte um  $10\ \Omega$ . Mit einem Glasstift wurde dann zwischen die parallel in der Oberfläche liegenden Drahtenden eine freie Spaltfläche von ungefähr 0,5 mm Breite geritzt. Diese Spaltfläche von  $0,5 \times 6\text{ mm}^2$  ist der eigentliche Schichtträger, die Hydrokollagflächen beiderseits sind die Elektroden. Graphitreste in der Spaltfläche wurden durch kurzes Glühen des Schichtträgers beseitigt. Dewareinsatz und Zellmantel mit Fenster und Absaugrohr waren vor dem Aufbringen des Hydrokollags mit Kalilauge, Salzsäure und destilliertem Wasser sorgfältig gereinigt worden, nach Fertigstellen des Schichtträgers wurden sie zusammengeblasen.

Das Fenster besteht aus demselben Glas wie der Zellkörper. Die Fensterform (bubble window, vgl. <sup>3</sup>) gewährleistet trotz der geringen Wandstärke der inneren Kugel (10 bis  $30\ \mu$  Dicke) eine ausreichende Festigkeit gegen Atmosphärendruck. Die Fenster sind in dieser Dicke bis zu einer Wellenlänge von etwa  $6,5\ \mu$  durchlässig.

Der gesamte Glaskörper besteht aus Supremaxglas der Firma Schott. Er bleibt samt Einschmelzung und Fenster zwischen  $-196$  und  $780^\circ\text{C}$  vakuumdicht und hält unter diesen Bedingungen Atmosphärendruck aus. — Am Absaugrohr befindet sich ein Durchschlagventil, mit dessen Hilfe man die Zelle nach dem Abschmelzen ein zweites Mal an das Hochvakuum anschließen kann, ohne zwischendurch Luft einlassen zu müssen.

### 3. Herstellung der Schicht

Zur Herstellung der Schicht wurde aus den am Hochvakuum abgeschmolzenen Röhrchen mit Bleitellurid und Tellur (vgl. S. 534) je ein Bröckchen von etwa 1 mg abgewogen. Diese Bröckchen kamen an verschiedene Stellen in das Vakuumrohr, das die Zelle über ein Gelenk aus zwei Schliffverbindungen mit der Vakuumanlage verbindet. Die Zelle wurde dann auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzt, danach ausgepumpt und bei dieser Temperatur bis zur Erreichung des Vakuums von  $10^{-6}$  Torr ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde die Zelle mit Vakuumrohr gekippt und dabei so gedreht, daß das Bleitelluridbröckchen nach unten durch die Zelle

neben das Fenster fallen konnte, während das Tellur in einem Knie liegenblieb. Mit einem kleinen elektrischen Röhrenofen, der über das Fenster paßte, wurde das Bleitellurid bei  $780^{\circ}\text{C}$  in die Zelle hinein verdampft. Mit einem größeren Röhrenofen wurde das Bleitellurid wieder zurückgedampft, so daß es einen spiegelnden Niederschlag auf dem Fenster bildete. Danach wurde das Tellur durch Drehen und Kippen bis an die Zelle befördert und die Zelle mit noch 20 cm Rohr vom Hochvakuum abgeschmolzen. Dann wurde auch das Tellur am Ende des Rohrstutzens verdampft. Tellur und Bleitellurid befanden sich also etwa 25 cm voneinander entfernt an entgegengesetzten Enden der abgeschmolzenen Vorrichtung.

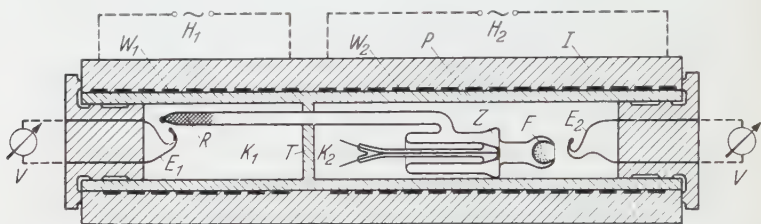


Fig. 1. Röhrenofen zur Vorbehandlung des Bleitellurids mit eingelegter Zelle.  $P$  Porzellankern;  $W_1, W_2$  Heizwicklungen;  $I$  Isoliermantel;  $H_1, H_2$  Heizspannungen;  $K_1, K_2$  Ofenkammern;  $T$  Trennwand;  $E_1, E_2$  Thermoelemente;  $Z$  Zellkörper;  $F$  Fenster mit  $\text{PbTe}$ -Schicht;  $R$  Rohrstutzen mit  $\text{Te}$ -Schicht

Es folgte die Vorbehandlung der Aufdampfsubstanz. Diese geschah in einem Röhrenofen, der durch eine Trennwand in zwei Teile geteilt war. Die beiden Kammern konnten auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt werden. Die Zelle war so in den Ofen gelegt, daß der Rohrstutzen mit dem Tellur durch ein Loch in der Trennwand etwa 8 cm in die eine Kammer ragte, während sich die Zelle mit dem Bleitellurid in der anderen Kammer befand (Fig. 1). Bleitellurid und Tellur wurden auf verschiedene Temperaturen erhitzt und 1 Std lang\* auf  $\pm 2^{\circ}$  genau auf diesen Temperaturen gehalten. Der Tellurdampfdruck stellte sich dabei entsprechend der Temperatur des Tellurs ein, die in mehreren Versuchen mit verschiedenen Zellen zwischen  $580$  und  $680^{\circ}\text{K}$  variiert wurde, die aber immer niedriger lag als die Temperatur des Bleitellurids von  $700^{\circ}\text{K}$ .

\* Die Zeit, in der bei  $700^{\circ}\text{K}$  größere Bleisulfidkristalle mit dem umgebenden Schwefeldampf ins Gleichgewicht kommen, muß nach J. BLOEM<sup>8</sup> zu 200 Std geschätzt werden. Diese Bleisulfidkristalle waren in der kleinsten Ausdehnung über  $10^3$  mal dicker als unsere auf das Fenster aufgedampfte Bleitelluridschicht. Deshalb schien es uns im vorliegenden Fall ausreichend, die Schicht 1 Std dem Tellurdampf auszusetzen. Dabei ist angenommen, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten für Ionen in diesen beiden eng verwandten Verbindungen nicht größenordnungsmäßig verschieden sind.

Dann wurde die Zelle schnell abgekühlt. Das Aussehen des Bleitellurids am Fenster war fast unverändert; dagegen bildete das Tellur keine Schicht mehr, sondern befand sich in Form kleiner Kriställchen am Ende des Rohrstutzens.

Die Zelle wurde jetzt mit Hilfe des Durchschlagventils noch einmal an das Vakuum angeschlossen. Sie wurde nur weiter verwendet, wenn die Druckanzeige an einem Penning-Vakuummeter dabei unverändert blieb. Dann wurde die Schicht aufgedampft. Der erwähnte kleine Ofen wurde wieder über das Fenster bis an den Zellkörper herangeschoben und auf 780° C aufgeheizt. In 3 min war das Aufdampfen beendet. Der Schichtträger konnte dabei durch Einfüllen einer geeigneten Flüssigkeit in den Dewareinsatz gekühlt oder erwärmt werden. Die fertige Zelle wurde ohne den das Tellur enthaltenden Rohrstutzen am Hochvakuum abgeschmolzen.

Zelle und Öfchen waren so konstruiert, daß das Bleitellurid ohne Rest aus dem aufgeheizten Teil der Zelle auf kalte Stellen aufgedampft wurde, wo die Substanz nicht mehr dissoziieren konnte. Damit war die stöchiometrische Zusammensetzung nach dem Aufdampfen dieselbe wie die der vorbehandelten Substanz.

### III. Erläuterung der Methode

Wenn man Bleitellurid unter Tellurdampf erhitzt, treten zwei Prozesse in Konkurrenz: Mit steigendem Dampfdruck wird zunehmend Tellur eingebaut, bei erhöhter Konzentration dissoziiert Tellur aber leichter wieder ab. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das mit Hilfe von Massenwirkungsgleichungen beschrieben werden könnte. Für Bleisulfid-Einkristalle wurden Rechnungen und Untersuchungen dieser Art von J. BLOEM<sup>8</sup> durchgeführt. Berechnungen für Aufdampfschichten sind wesentlich schwieriger. Einige Unsicherheiten wären beseitigt, wenn man die Beeinflussung der stöchiometrischen Zusammensetzung jeweils an ein und derselben fertigen Schicht vornehmen könnte. Leider zeigte es sich, daß nach einmaliger Erhitzung die Schicht von zahlreichen feinen Rissen durchzogen war; vermutlich haben Schichtträger und Schicht verschiedene Ausdehnungskoeffizienten. Deshalb mußte die Behandlung der Substanz vor dem Aufdampfen auf den Schichtträger durchgeführt werden.

### IV. Die Meßanordnung

Fig. 2 zeigt die Vorrichtung zum Kühlen der Zelle: Ein großes Dewargefäß dient zur Aufnahme des Kühlmittels (flüssiger Stickstoff). Die Zelle hängt darin mit dem Fenster nach oben, sie ist weit untergetaucht, jedoch sind Fenster und Strahlengang von der Flüssigkeit

<sup>8</sup> BLOEM, J.: Philips Res. Rep. **11**, 273 (1956).



freigehalten. Dies geschieht mit Hilfe von sog. Schrumpfschlauch, der sich bei Erhitzen auf einen wesentlich geringeren Durchmesser zusammenzieht. Der verdunstete trockene Stickstoff verläßt die Vorrichtung durch Löcher im Rohr, auf das der Schrumpfschlauch aufgesteckt ist. Dadurch wird die feuchte Zimmerluft ferngehalten, das Fenster beschlägt sich nicht. Durch Aufstecken einer trichterförmigen Holzscheibe wird verhindert, daß sich Eiskristalle an der

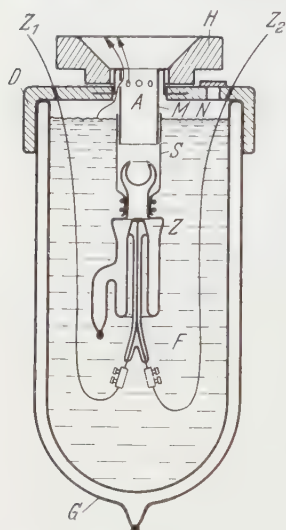


Fig. 2. Vorrichtung zur Kühlung der Zelle. *H* Holzring; *D* Verschußdeckel; *M* inneres Messingrohr; *A* Austrittsöffnungen für den verdunsteten Stickstoff; *N* Nachfüllöffnung; *S* Schrumpfschlauch; *Z* Zelle; *F* flüssiger Stickstoff; *Z*<sub>1</sub>, *Z*<sub>2</sub> Stromzuführungen; *G* Dewargefäß

Rohröffnung bilden und den Strahlengang zusetzen: Das kalte und schwere Stickstoffgas lagert sich in der Vertiefung, die Zimmerluft kommt nicht mehr an die Öffnung heran.

Da die (hochhohmigen) Schichten am Eingang von Verstärkern benutzt werden sollten, steht die Kühlvorrichtung zur Unterdrückung von Einstreuung in einem geerdeten Kasten aus Aluminiumblech; alle Stromzuführungen sind abgeschirmt.

Die meisten Messungen wurden durchgeführt bei Wechselbelichtung mit monochromatischem Licht. Als Monochromator stand ein Gerät der Öffnung 1:6,6 mit Steinsalzprisma in Wadsworth-Anordnung zur Verfügung. Lichtquelle war ein mit stabilisiertem Strom geheizter Siliziumkarbidstift. Über zwei Plan- und zwei Hohlspiegel wurde der Stift in ein Zwischenbild und dann auf den Eintrittspalt abgebildet. An der Stelle des verkleinerten Zwischenbildes modulierte eine rotierende Sektorenscheibe das Licht periodisch mit einer Frequenz von 12,5 Hz.

Aus der Breite des Eintrittsspalt und dem Umfang der Sektorenscheibe ergibt sich die Flankensteilheit der Rechteckbelichtung im ungünstigsten Fall zu  $\frac{1}{200}$  der Periodenlänge. Das den Monochromator verlassende Licht wurde mit einem Plan- und einem Hohlspiegel von oben auf die Schicht gelenkt.

Zur Beobachtung des Photostroms konnte man mit einem Umschalter Zugspannungsquelle und Schicht wahlweise mit einem Galvanometer oder mit einem Arbeitswiderstand in Reihe schalten. Der Arbeitswiderstand war austauschbar. An ihm wurde die Eingangsspannung für den Breitbandoszillographen zur Untersuchung der Trägheit des Photoeffekts abgegriffen. Die Spannung am Arbeitswiderstand konnte aber auch auf den Eingang eines auf 12,5 Hz abgestimmten Schmalbandverstärkers gegeben werden. In jedem Fall wurde der Arbeitswiderstand



kleiner als  $\frac{1}{10}$  des Schichtwiderstandes gewählt; das Wechselspannungssignal am Verstärker war dann in genügender Näherung proportional der Leitfähigkeitsänderung der Schicht.

Fig. 3 zeigt im Blockschaltbild die Anordnung zur Registrierung der spektralen Photoempfindlichkeit. Der fünfstufige Schmalbandverstärker ist mit drei Gegenkopplungsgliedern auf 12,5 Hz abgestimmt. Er besitzt außerdem eine 50 Hz-Sperre. Das Ausgangssignal konnte an einem Oszillographen beobachtet werden. Es wurde gleichgerichtet, durch eine Röhrenbrücke mit Tiefpaß geglättet und über einen Spannungsteiler auf den Schreiber gegeben. Bei Justierung des Nullpunkts auf +1 Skalenteil war die Anzeige am Schreiber von drei Skalenteilen

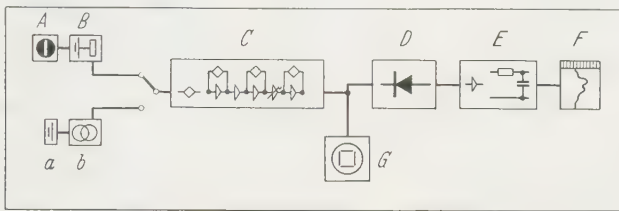


Fig. 3. Blockschaltbild der Registrieranordnung. A Zelle; B Zugspannungsquelle mit Arbeitswiderstand; C Schmalbandverstärker; D Gleichrichter; E Röhrenbrücke mit Tiefpaß; F Schreiber; G Breitbandoszillograph; a Thermoelement; b Übertrager

an (Vollausschlag 50 Skalenteile) proportional zum Eingangssignal. Für Vergleichsmessungen der Lichtintensität konnte ein Thermoelement an die Stelle der Zelle gebracht und mit einem Übertrager an die Verstärkeranordnung angeschlossen werden.

## V. Ergebnisse und Deutungen

### 1. Aussehen und Dicke der Schichten

Die ersten Zellen einer Probeserie hatten eine leicht abweichende Konstruktion. Die Schichten wurden auf ungekühlten Schichtträger aufgedampft. Ihre Dicke errechnet sich aus den Abmessungen der Zelle und der Menge des verdampften Bleitellurids zu ungefähr  $0,5 \mu$ . Die Schichten waren stark spiegelnd. Bei den dickeren Schichten der Hauptserie wurde vor dem Aufdampfen tiefgekühltes Eis in den Dewareinsatz gefüllt; der Ofen wurde dann schnell aufgeheizt. Erst als das Bleitellurid zu verdampfen anfang, schmolz das Eis; bei Beendigung des Aufdampfens war noch Eis im Wasser vorhanden. Der Schichtträger war also gut und gleichmäßig gekühlt. Die Schichten wurden ebenfalls spiegelnd, aber etwas bräunlich und weniger glänzend. Sie waren etwa  $1,5 \mu$  dick.

## 2. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Temperatur des Bleitellurids beim Vorbehandeln betrug stets 700° K. Es ergab sich, daß die Zellen für einen relativ großen Bereich der Behandlung bei hohem Tellurdampfdruck sehr hochohmig wurden. Für die Behandlungstemperaturen von 600 bis 680° K auf der Tellur-

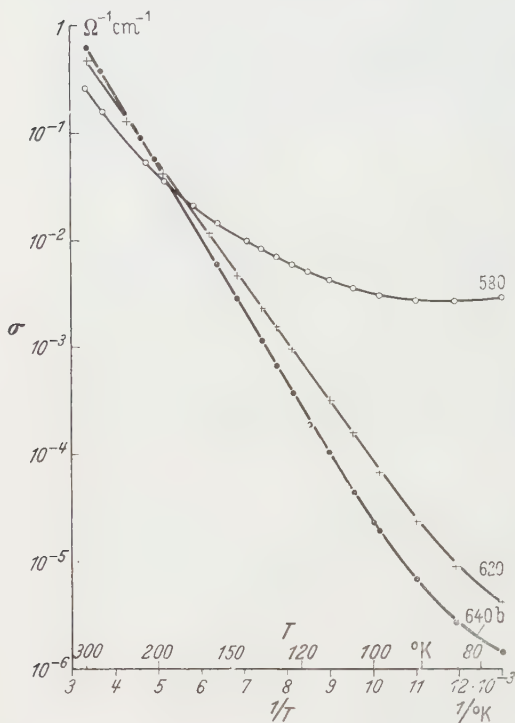


Fig. 4. Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von  $1/T$

$e^{-\varepsilon/kT}(I)$ , wo  $a$  und  $\varepsilon$  konstant sind. Wenn man die langen geradlinigen Stücke in der Darstellung als Eigenleitungsast deutet, sollte  $a$  nach der Theorie\*\* einen Faktor  $T^{3/2}$  enthalten und außerdem über die Beweglichkeit  $\mu$  temperaturabhängig sein ( $\mu \sim T^{-2,2}$ , vgl. 1). Beide

\* Die Zellen werden im folgenden durch die Behandlungstemperatur auf der Tellurseite gekennzeichnet; ein zusätzliches  $P$  deutet an, daß die Schicht aus der Probeserie stammt. Zellen gleicher Herstellung und Vorbehandlung werden durch  $a$  und  $b$  unterschieden. Bei der Zelle 680 U aus der Hauptserie war die Schicht auf ungekühlten Schichtträger aufgedampft.

\*\* Siehe z. B. SPENKE<sup>10</sup>, S. 287 und 305.

<sup>9</sup> LEVINSTEIN, H.: Photoconductivity Conference 1954, p. 604, Atlantic City.

<sup>10</sup> SPENKE, E.: Elektronische Halbleiter, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

von Zimmertemperatur auf –196° C bei 2 V Zugspannung durchweg 5 bis 6 Zehnerpotenzen. Charakteristische Kurven der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für zwei hochohmige und eine niederohmige Schicht sind in Fig. 4 aufgetragen. Auffallend ist das bei allen hochohmigen Zellen 600\* bis 680 auftretende gerade Stück in der halblogarithmischen Darstellung. Ein solches finden wir auch bei den entsprechenden Kurven von LEVINSTEIN<sup>9</sup>, während die von SIMPSON und SUTHERLAND<sup>3</sup> angegebenen Kurven in dem ganzen Temperaturbereich gekrümmt sind.

Im linearen Teil der Kurven gilt also die einfache Beziehung  $\sigma = a \times$

Einflüsse werden sich im wesentlichen kompensieren. Dann ist der Bandabstand  $\Delta E = 2\varepsilon$ . — Insgesamt wurden zehn hochohmige Zellen 600 bis 680 hergestellt. Für die Zelle mit größter Steigung ergibt sich  $2\varepsilon$  zu 0,28 eV. Für die anderen neun Zellen liegt der Wert zum Teil dicht, höchstens jedoch 25 % darunter.

Dann erhebt sich die Frage, warum die Steigung in einem gewissen Bereich streut. Hier ist eine Erklärung denkbar, wie wir sie ähnlich bei O. SIMPSON<sup>3</sup> finden: Durch die bei den mikrokristallinen Schichten sehr zahlreichen Gitterstörungen entstehen lokalisierte Terme hauptsächlich an den Bandrändern. Außerdem läßt sich am eindimensionalen Modell ausrechnen<sup>11</sup>, daß Termzustände innerhalb der Bänder in der Nähe der Bandränder durch Störungen leicht lokalisiert werden können. Im Dreidimensionalen werden flächenhafte Störungen die gleiche Auswirkung haben. Das kann bedeuten, daß die Termdichte an den Bandrändern nicht unstetig ist, sondern allmählich in das „verbotene“ Gebiet hinein abnimmt. Die Terme werden dabei zunehmend lokalisiert: Die Bandränder sind dann nicht genau definiert, und wir müssen bei Messungen des Bandabstands von Fall zu Fall mit abweichenden Ergebnissen rechnen.

### 3. Die Strom-Spannungs-Kennlinien

Fig. 5 zeigt charakteristische Strom-Spannungs-Kurven für drei hochohmige Zellen der Haupt- und eine Zelle der Probeserie in halblogarithmischer Darstellung. Sie wurden bei  $-196^\circ\text{C}$  gemessen; sie sind reproduzierbar und stellen nicht einen Erwärmungseffekt dar. Bei den dünnen Schichten der Probeserie, bei denen der Schichtträger beim Aufdampfen ungekühlt war und sich noch erwärmte, beginnt die Überlinearität der Kennlinien bereits bei 10 V/cm. Sie ist aber nicht so stark.

<sup>11</sup> GÜRS, K.: Über den Einfluß von Störstellen in Metallgittern. Frankfurt am Main 1954. (Unveröffentlichte Diplomarbeit.)

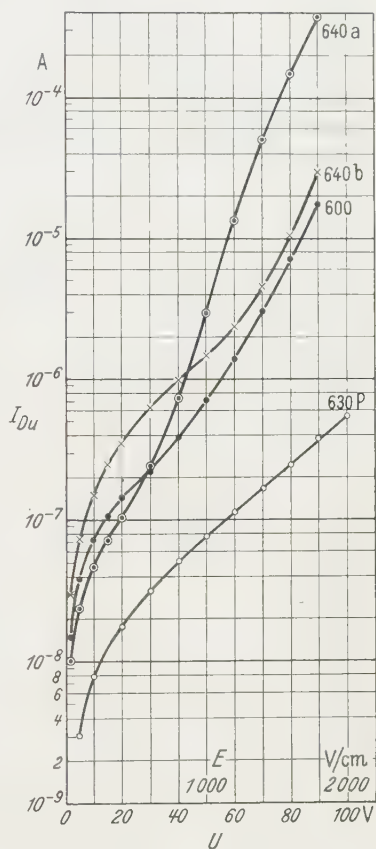


Fig. 5. Strom-Spannungs-Kennlinien

Für die beim Aufdampfen gekühlten hochohmigen Schichten der Hauptserie gilt das Ohmsche Gesetz angenähert\* bis ungefähr 350 V/cm. Dann nimmt der Strom stark überlinear, exponentiell und schließlich überexponentiell zu. Die Leitfähigkeit ist bei 1800 V/cm durchschnittlich auf das Hundertfache erhöht. Die niederohmigen Schichten 580 zeigen dagegen nur eine geringe Leitfähigkeitszunahme von etwa 50%.

Die Kennlinien sind normalerweise unabhängig von der Polungsrichtung. Das ändert sich, wenn man vor der Messung schon beim Abkühlen eine Spannung an die Zelle legt; an eine Zelle 600 wurden einige Minuten nach Eintauchen in den flüssigen Stickstoff 90 V Spannung gelegt. Nach völliger Abkühlung ergaben sich in verschiedenen Polungsrichtungen verschiedene Kennlinien. Der Strom bei 90 V (1800 V/cm) war in der Polungsrichtung, in der beim Abkühlen die Spannung angelegen hatte, um den Faktor 3,4 kleiner. Er war bei 1 V um den Faktor 1,3 größer. Bei 4 V überkreuzen sich die beiden Kurven. Die Zelle wurde einige Stunden ohne Zugspannung gekühlt im Dunkeln aufbewahrt. Dabei verringerte sich die Differenz zwischen den beiden Kurven auf etwa die Hälfte. Der Effekt war an anderen Zellen qualitativ der gleiche.

Bei allen Dunkelstrommessungen im überlinearen Teil der Kennlinien ging der Ausschlag am Galvanometer nach Einstellen einer höheren Spannung zunächst über den Endwert hinaus, in einigen Fällen bis 30%. Dabei handelte sich es um ein kurzes Überspringen, dem eine minutenlange Rückbildung des Ausschlags folgte. Die bei abnehmender Spannung gemessenen Ausschläge lagen meistens zunächst etwas unter dem Endwert. Eine Wartezeit von 3 min war erforderlich, wenn die bei zunehmender und abnehmender Spannung gemessenen Stromwerte in jedem Fall bis auf 2% übereinstimmen sollten.

Während die Dunkelleitfähigkeit mit zunehmender Spannung auf das Hundertfache ansteigt, verhält sich der bei kleiner Belichtung gemessene Photostrom  $I_{he} - I_{du}$  ohmisch, oder er nimmt nur schwach (bis zu einem Faktor 2) überlinear zu.

#### 4. Die spektrale Photoempfindlichkeit

Bei den Messungen der spektralen Photoempfindlichkeit war die Schicht außer der Meßstrahlung zusätzlich der Temperaturstrahlung des verdunkelten Zimmers aus einem Raumwinkel von  $5 \cdot 10^{-3}$  Rd ausgesetzt. Über die Rohröffnung konnte ein Hohlspiegel geklappt werden, der die Schicht auf sich selbst abbildete. Es ergab sich, daß bei Abschirmen der Zimmerstrahlung die Leitfähigkeit der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Zellen bei 10 V Zugspannung um bis zu 40% zurückging. Dieser

\* Bei einigen Schichten sinkt die Leitfähigkeit zunächst sogar geringfügig.

Wert lag bei allen (auch den niederohmigen) Zellen der Hauptserie etwa in der gleichen Größenordnung.

Zur Messung der spektralen Empfindlichkeit wurde Licht aus dem Monochromator eingestrahlt. Es wurde mit geringen Bestrahlungsstärken bis hinauf zu einigen  $10^{-6}$  W/cm<sup>2</sup> gearbeitet; die spektrale Spalt-

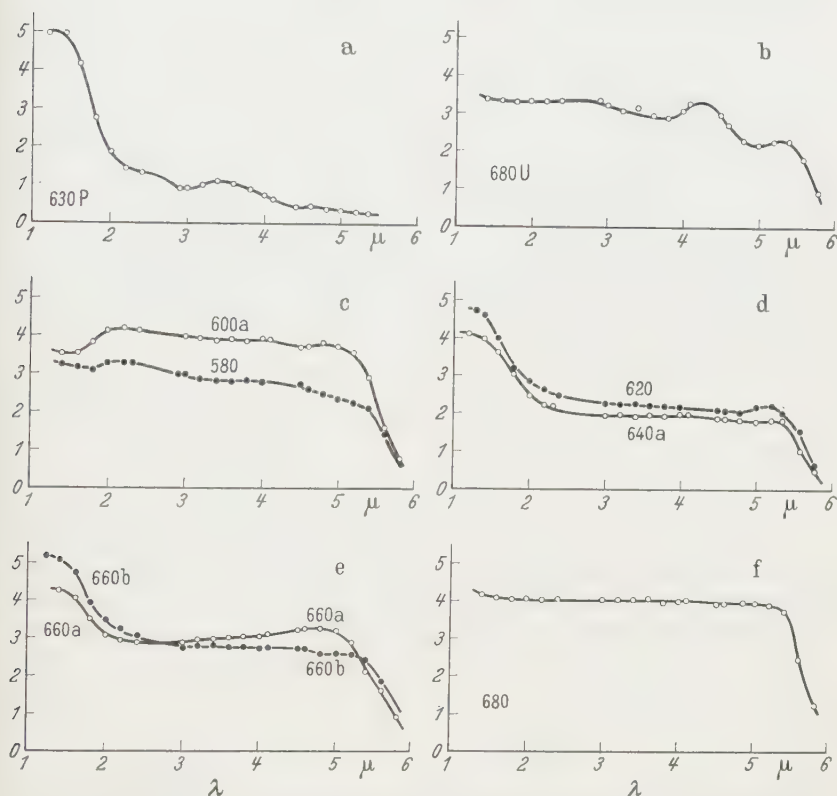


Fig. 6a–f. Spektrale Photoempfindlichkeit von Zellen verschiedener Herstellung und Vorbehandlung. Die Kurven sind umgerechnet auf Belichtung mit konstanter Quantenzahl. Ordinate: Empfindlichkeit in willkürlichen Einheiten. Abszisse: Wellenlänge  $\lambda$  in  $\mu$ .

weite war stets kleiner als  $\frac{1}{10} \mu$ . Der Photostrom auf Grund der Einstrahlung des monochromatischen Lichts betrug im Maximum nur wenige Prozent des Dunkelstroms und war bei diesen Intensitäten proportional der Bestrahlungsstärke. Dies gilt streng für Wellenlängen über  $2,1 \mu$ . Eine kleine Überlinearität im kurzwelligen Spektralbereich kann durch einen Effekt auftreten, der in Abschnitt V.7. beschrieben wird. Die spektrale Intensitätsverteilung wurde vor Fertigstellung der Zelle durch Vergleichsmessung bestimmt. Das Zellenfenster befand sich dabei vor dem Thermoelement im Strahlengang. Die Kurven der Fig. 6



sind außerdem noch auf Belichtungen mit konstanter Quantenzahl umgerechnet. Die Messung an den Schichten erfolgte bei 10 V Zugspannung.

Bei den dünnen auf ungekühlten Schichtträger aufgedampften Schichten weisen die Kurven eine Struktur auf; die Empfindlichkeit sinkt stark nach langen Wellen (Zelle 630 P, Fig. 6a). Eine Struktur ist auch noch bei den dickeren Schichten zu bemerken, wenn diese auf ungekühlten Schichtträger aufgedampft wurden (Zelle 680 U, Fig. 6b). Wenn bei den dickeren Schichten der Schichtträger wie beschrieben beim Aufdampfen gut gekühlt war, dann ist der Photostrom in dem Spektralbereich zwischen  $2,1$  und  $5,2 \mu$  bei Einstrahlung der gleichen Quantenzahl praktisch konstant (Quantengerade). Diese gilt für die Schichten 580 bis 680 (Fig. 6c bis f), die sich nur durch die Vorbehandlung des Bleitellurids unterscheiden. Der Einfluß der Vorbehandlung zeigt sich hier in der verschiedenen Empfindlichkeit unterhalb  $2,1 \mu$ :

Bei überwiegender Elektronenleitung (Bleiüberschuß) ist die Empfindlichkeit im kurzwelligen Bereich geringer als im langwelligen Teil des Spektrums (Fig. 6c).

Bei den Schichten im mittleren Bereich der Vorbehandlung (Fig. 6d und 6e) steigt die Empfindlichkeit bei Einstrahlung von Quanten höherer Energie auf über das Doppelte.

Die Zellen mit größtem Tellurüberschuß (Fig. 6f) zeigen im ganzen Spektralbereich bis  $5,3 \mu$  eine gleichmäßige Empfindlichkeit.

Von den Zellen 600 bis 680 waren zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse jeweils zwei Exemplare hergestellt. Nur bei den Zellen 660a und 660b tritt ein geringer Unterschied im Verlauf der Empfindlichkeitskurven auf (Fig. 6c). Sonst zeigen die Zellen gleicher Vorbehandlung keine merklichen Unterschiede. In diesen Fällen haben wir jeweils nur eine Kurve dargestellt.

Die Empfindlichkeit hängt, wie beschrieben, von der Schichtdicke und der Kühlung des Schichtträgers beim Aufdampfen ab. Es scheint sicher, daß bei den dünnen Schichten im Spektralbereich zwischen  $2,1$  und  $5 \mu$  nicht alle in die Schicht eindringenden Quanten absorbiert werden: Die Grundgitterabsorption setzt also erst unterhalb  $2,1 \mu$  ein\*. Oberhalb  $2,1 \mu$  ist der Photoeffekt an Absorptionszentren (Störterme) gebunden. Diese lassen sich einfach durch Vergrößerung der Schichtdicke vermehren, aber auch durch Erhöhung der Störtermkonzentration. Eine solche erhält man durch bessere Kühlung beim Aufdampfen\*\*. — Wir müssen annehmen, daß die Störterme kontinuierlich verteilt sind. Durch optische Anregung können aus diesen Termen Elektronen befreit werden.

\* Es werden später noch weitere Beweise für diese Annahme aufgeführt.

\*\* Bei besserer Kühlung des Schichtträgers ist die Ionenwanderung und damit der Ausgleich der Gitterstörungen herabgesetzt.

Wenn man mit der Wellenlänge unter  $2,1\ \mu$  kommt, ändert sich bei fast allen Schichten die Empfindlichkeit. Bei Grundgitterabsorption werden dann durch die Quanten je zwei Leitungsträger erzeugt.\* Maßgebend für die Empfindlichkeit ist die Beweglichkeit und Lebensdauer der erzeugten Trägersorten. Dabei ist von Einfluß, daß bei Grundgitterabsorption die Leitungsträger in der Nähe der Oberfläche erzeugt werden. Die Lebensdauern hängen aber auch vom Leitungscharakter der Schichten ab. Bei den Schichten im mittleren Bereich der Vorbehandlung tritt ein träger Prozeß auf, wenn man Wellenlängen unter  $2,1\ \mu$  einstrahlt (s. Abschnitt V. 6.). Diese Schichten zeigen im Kurzwelligen eine erhöhte Empfindlichkeit (Fig. 6d und 6e).

### 5. Die Grenze der Photoempfindlichkeit

Die Empfindlichkeit ist bei allen Zellen der Hauptserie zwischen  $2,1$  und  $5,2\ \mu$  praktisch konstant. Sie sinkt bis ungefähr  $5,6\ \mu$  auf den halben Wert. Nach  $5,8\ \mu$  geht die Abnahme exponentiell. Bei Erhöhung der Verstärkung auf das Hundertfache kann bei der gleichen spektralen Spaltweite von  $0,05\ \mu$  die Photoempfindlichkeit bis zur Grenze der

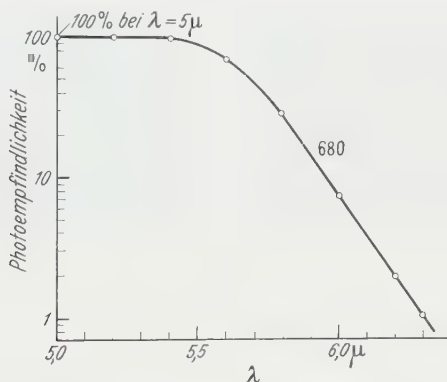


Fig. 7. Die Photoempfindlichkeit an der Empfindlichkeitsgrenze (konstante Quantenzahl)

Durchlässigkeit der Glasfenster gemessen werden (Fig. 7). Sicher liegt auch dort noch keine absolute Grenze der Empfindlichkeit.

### 6. Die An- und Abklingkurven

Die Photoempfindlichkeit wurde, wie beschrieben, mit einer Wechsellichtmethode gemessen. Das Licht wurde dabei rechteckig mit  $12,5\ \text{Hz}$  moduliert. Mit Hilfe eines Breitbandoszillographen konnten die An- und Abklingkurven beobachtet werden.

Die Schichten 580 und 600 mit Bleiüberschuß zeigen im ganzen Spektralbereich einheitliche An- und Abklingkurven; ein träger Prozeß wie z.B. bei Zelle 630P (Fig. 8) kommt nicht vor.

Die Oszillogramme der Fig. 8 und 9 sind beide an der gleichen Zelle (630P) aufgenommen. Sie sind typisch für alle Zellen im mittleren Bereich der Vorbehandlung. Bei Fig. 8 wurde kurzwelliges Licht ( $1,5\mu$ ) eingestrahlt, das An- und Abklingen geschieht träge. Wenn man am Monochromator eine Wellenlänge von z.B.  $3\mu$  einstellt, ergibt sich das Oszillogramm der Fig. 9. Der Umschlag von der einen Kurvenform in die andere erfolgt in dem Bereich zwischen  $1,8$  und  $2,2\mu$ . Auch bei

Fig. 8. Zelle 630 P;  $1,5\mu$ Fig. 9. Zelle 630 P;  $3\mu$ Fig. 10. Zelle 660 a;  $3\mu$ Fig. 11. Zelle 660a;  $5\mu$ 

den An- und Abklingkurven ändert sich also das Verhalten der Schichten bei der Wellenlänge von  $2,1\mu$ . Die Rechtecke in Fig. 9 zeigen einen kleinen Dachabfall.

Besonders ausgeprägt ist der Dachabfall bei Zelle 660a (Fig. 10 und 11). In Fig. 10 wurde diese Zelle mit Quanten von  $0,4\text{ eV}$  ( $3\mu$  Wellenlänge) bestrahlt. In der Belichtungs-Halbperiode erfolgte ein starkes Überschwingen der Leitfähigkeit. In Fig. 11 ist die Kurvenform symmetrischer ( $5\mu$  Wellenlänge).

Die Oszillogramme der Zellen 680 sind wieder denen von Zelle 600 ähnlich. Jedoch sind die bei den Zellen 620 bis 660 auftretenden charakteristischen Unterschiede für die Spektralbereiche oberhalb und unterhalb  $2,1\mu$  noch andeutungsweise vorhanden.

Kurven wie in Fig. 10 wurden z.B. von R. NEWMAN<sup>12</sup> an Au-dotiertem Ge gemessen. NEWMAN berichtet von dem Effekt der Verminderung der

<sup>12</sup> NEWMAN, R.: Phys. Rev. **94**, 278 (1954).

Photoleitung, wenn man zusätzlich mit einer anderen Wellenlänge einstrahlt (Quenching). Ähnliche Messungen liegen an CdS-Kristallen vor<sup>13</sup>. In diesen Fällen wurden die Messungen mit Hilfe von reaktionskinetischen Modellen gedeutet. Die Deutung unserer An- und Abklingkurven gelingt unter ähnlichen Vorstellungen:

Bei Einstrahlung von kurzwelligem Licht werden in der Belichtungs-Halbperiode Leitungsträgerpaare erzeugt. Die Elektronen werden (bei Zelle 630P, Fig. 9) zum Teil auch in Störterme eingefangen, so daß die Löcherleitung in der ersten Halbperiode ständig zunimmt (träger Anstieg der Kurve). Da der Vorgang nach einer gewissen Zeit stationär wird, d.h. sich nach jeder Periode wiederholt, müssen dann in der ganzen Periode genauso viele Elektronen aus Termen freikommen (d.h. direkt oder über das Leitungsband mit Löchern rekombinieren), wie in der ersten Halbperiode eingefangen werden. Daraus erklärt sich, warum das An- und Abklingen nicht ganz symmetrisch erfolgt und daß das Abklingen in der zweiten Halbperiode der trägere Vorgang ist.

Bei Einstrahlung längerwelligen Lichts (Fig. 9) ergibt sich ein an näherndes Gleichgewicht zwischen der Erzeugung der Elektronen aus Termen und der Rekombination in diese. Dieses Gleichgewicht stellt sich kurzzeitig ein. Der zusätzliche träge Dachabfall kann als Umkehrung des trägen Anstiegs in Fig. 8 verstanden werden: Dem Dachabfall in der ersten Halbperiode (bei Belichtung) entspricht eine Abnahme der Löcherleitfähigkeit auf Grund der Rekombination von Photoelektronen mit Löchern. Die Löcherzahl wird dabei im Laufe vieler Perioden unter den Wert bei thermischem Gleichgewicht vermindert. Im stationären Fall (wenn sich die mittlere Leitfähigkeit am Galvanometer nicht mehr ändert) müssen in der ganzen Periode genauso viele Löcher erzeugt werden, wie in der ersten Halbperiode mit Elektronen rekombinieren. — Die Erzeugung von Löchern kann durch Übergänge von Elektronen aus dem Grundband in die lokalisierten Terme geschehen. Diese geht offenbar leichter, wenn die Photoelektronen aus möglichst tiefliegenden Termen angehoben werden: Dann sind Terme in relativ großer Zahl frei, die vom Valenzband aus leicht erreicht werden können.

Die an Zelle 660a gemessenen Kurven können als Bestätigung dieser Vorstellung angesehen werden: Bei Belichtung mit  $3\ \mu$  Wellenlänge erfolgte ein starkes „Überschwingen“ (Fig. 10). Es standen also relativ viele freie Löcher zur Rekombination mit den Photoelektronen zur Verfügung. Am Ende der ersten Halbperiode ist die Kurve beinahe waagrecht: Es herrscht schon fast Gleichgewicht zwischen der Rekombination der Löcher mit den Photoelektronen und der Erzeugung von Löchern. Die Erzeugung muß also verhältnismäßig leicht vor sich gehen. Dagegen

<sup>13</sup> TAFT, E. A., and M. A. HEBB: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 249 (1952).



kommen bei Einstrahlung von Licht mit  $5\ \mu$  Wellenlänge (Fig. 11) die Photoelektronen aus höheren Termen, bei dieser (größeren) Wellenlänge können thermisch weniger Löcher durch Übergänge von Elektronen in die Terme erzeugt werden: Im stationären Fall sind dadurch weniger freie Löcher vorhanden, die mit den Photoelektronen rekombinieren können: Das „Überschwingen“ ist geringer. Auch erfolgt jetzt die Löchererzeugung nicht schon zum größten Teil in der Belichtungs-Halbperiode, sondern ist auch auf die zweite Periodenhälfte verteilt. Die Kurvenform wird symmetrischer.

### *7. Der Verstärkungseffekt bei Belichtung mit kurzen Wellen*

Die Kurven der spektralen Photoempfindlichkeit (Fig. 6) waren bei kleiner Belichtung aufgenommen; die Schichten waren dabei noch aus einem kleinen Raumwinkel der langwelligen Temperaturstrahlung des verdunkelten Zimmers ausgesetzt. Aus diesem Raumwinkel erfolgte außerdem die Einstrahlung von kurzwelligem Streulicht, wenn im Zimmer Glühlampen angeschaltet waren; und zwar konnte das Zimmer von einer Stelle aus stufenweise durch eine zunehmende bzw. abnehmende Zahl von 60 W-Glühlampen erleuchtet werden. Direktes Licht konnte dabei nicht auf die Schicht gelangen. Das kurzwellige Streulicht bewirkte eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Bei den Zellen 620 bis 660 erhöhte sich dann auch (bei gleichbleibender Wechsellichtintensität) das Wechsellichtsignal. Eine kleine Erhöhung war auch bei den Zellen 680 zu bemerken, nicht jedoch bei den Zellen 580 und 600 (Bleiüberschuß).

Der Effekt der Verstärkung des Wechsellichtsignals durch zusätzliche Gleichbelichtung ist nur vorhanden, wenn die Gleichbelichtung mit kurzwelligem Licht erfolgt. Bei Einstrahlung langwelligen Gleichlichts (Schwarzer Strahler) zusätzlich zum Wechsellicht erhöht sich das Wechsellichtsignal in keinem Fall. Es bleibt gleich oder vermindert sich. Dieses Verhalten ist auch zu erwarten, wenn monomolekulare oder bimolekulare Rekombinationsgesetze gelten. Es wurde festgestellt, daß die Grenze zwischen Verstärkung und Abschwächung des Signals bei den  $2,1\ \mu$  liegt, die auch bei dem Photoeffekt und den An- und Abklingkurven eine Rolle als Grenzwellenlänge spielten.

Der Verstärkungseffekt hängt nicht direkt von der Intensität des kurzwelligen Streulichts, sondern von der durch das Gleichlicht erzeugten Leitfähigkeit ab\*. Dieser Zusammenhang ist in Fig. 12 für die Zellen 630P und 660a dargestellt (Zugspannung 40 bzw. 10 V). Die konstante Wechselbelichtung (Wellenlänge  $3,25\ \mu$ ) war von der gleichen Größe

\* Diese Unterscheidung ist notwendig, weil der Photoeffekt im Kurzwelligen sehr träge ist.



wie bei der Messung der Photoempfindlichkeit. Die Glühlampen wurden nach und nach (im Abstand von je 15 min) an- bzw. ausgeschaltet. Jeweils vor Zu- oder Abschalten einer Glühlampe wurden Leitfähigkeit und Wechsellichtsignal abgelesen; gleichen Zahlen an den Meßpunkten entspricht gleiche Beleuchtung. Die Punkte bei gleicher zunehmender und abnehmender Beleuchtung liegen zum Teil entsprechend der Trägheit des Photoeffekts weit auseinander, jedoch auf derselben Kurve.

Bei starker Gleichbelichtung liegen allerdings die bei zunehmender und abnehmender Belichtung gemessenen Kurven nicht mehr aufeinander. Fig. 13 zeigt das Wechsellichtsignal ( $3 \mu$  Wellenlänge, Zelle 630 P, Zugspannung 8 V) bei starker zusätzlicher Gleichbelichtung in zum Teil

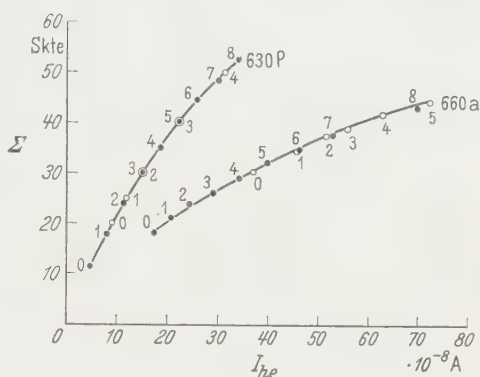


Fig. 12. Wechsellichtsignal in Abhängigkeit vom Hellstrom

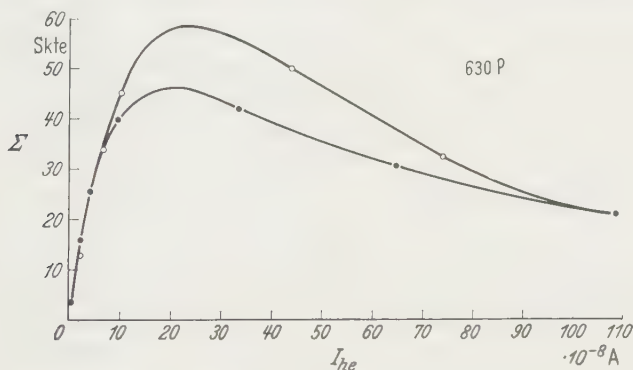


Fig. 13. Wechsellichtsignal in Abhängigkeit vom Hellstrom bei starker zusätzlicher kurzweiliger Gleichbelichtung

direkter Einstrahlung aus verschiedenen Entfernungen. Die höhere Kurve ergibt sich bei abnehmender Belichtung. Bemerkenswert ist, daß bei hoher Gleichlichtintensität das Photosignal wieder abnimmt. Im Maximum wurde das Wechsellichtsignal durch die zusätzliche kurzweilige Einstrahlung auf das Fünfzehnfache verstärkt.

Der geschilderte Verstärkungseffekt tritt nicht nur bei (kurzweiliger) Gleichbelichtung auf. Vielmehr wird der Effekt auch durch eine kurzweilige Wechselbelichtung hervorgerufen; d.h., daß die ohne Zusatzbelichtung in diesem Spektralbereich gemessene Empfindlichkeit stärker

mit der Intensität steigt als im langwelligen. Die Abweichungen sind jedoch noch unerheblich für die Wechsellichtintensitäten, mit denen die Kurven der spektralen Photoempfindlichkeit (Fig. 6) gemessen wurden. Das folgt aus dem Zusammenhang der Fig. 12 für kleinen Photostrom  $I_{he} - I_{du}$ . Es war also berechtigt, die Empfindlichkeitskurven ohne Berücksichtigung des Verstärkungseffekts zu deuten.

Entsprechendes gilt für die An- und Abklingkurven. Diese wurden auch bei zusätzlicher Gleichbelichtung beobachtet. Wenn man die Bildhöhe nach Einschalten der Zimmerlampe auf dem alten Wert hielt, dann blieben die Kurven im wesentlichen gleich. Die deutlichste Änderung war in dem Fall zu bemerken, der in Fig. 10 dargestellt ist. Das Oszillogramm wurde symmetrischer und dem in Fig. 11 ähnlich.

### 8. Die Photospannung

An den Schichten treten Photospannungen auf. Diese wurden in der beschriebenen Anordnung gemessen. Der Zugspannungseingang war dabei kurzgeschlossen. Die Intensität der Wechselbelichtung mußte



Fig. 14. Quotient von Photospannung und Photoempfindlichkeit bei 5 V

gegenüber den Empfindlichkeitsmessungen auf das Vierzigfache erhöht werden. Ferner wurde bei der gleichen spektralen Spaltweite (0,1 bis 0,3  $\mu$ ) bei 5 V Zugspannung und einer um den Faktor  $10^4$  geringeren Verstärkung die Empfindlichkeitskurve aufgenommen.

Der Quotient beider Kurven ist in Fig. 14 aufgetragen. Im Maximum tritt eine Photospannung von 0,1 mV auf. Der Abfall nach kurzen Wellen ist zum Teil auf den Verstärkungseffekt zurückzuführen, der dort bei der Empfindlichkeitskurve einsetzte (Abschnitt V. 7.). Die Kurven der Photospannung zeigen dagegen keinen solchen „Gleichlichteffekt“.

### 9. Der Schwellwert der Photoempfindlichkeit

An der hochohmigen Zelle 640 wurde die Nachweisgrenze für langwellige Strahlung bestimmt. Es wurden indirekte Messungen und Messungen unter Grenzbedingungen durchgeführt. Im Grenzfall befand sich der Schwarze Strahler 22,5 m von der Schicht entfernt. Er war auf 300° C aufgeheizt. Die Abstrahlung erfolgte aus einer kreisförmigen Öffnung von 8 mm Durchmesser. 10 cm vor dieser Öffnung wurde mit der Sektorenscheibe moduliert (12,5 Hz). Die Strahlung wurde über zwei Planspiegel auf die Schicht gelenkt. Unter diesen Verhältnissen war das Signal bei einer Verstärkerbandbreite von  $1/8$  Hz gleich dem

Rauschen. Bei der Rechnung wurde berücksichtigt, daß bei der mechanischen Modulation die Hälfte der Strahlung abgeschirmt ist. Ferner wurde auf eine Verstärkerbandbreite von 1 Hz umgerechnet. Mit einer Schichtfläche von  $3 \text{ mm}^2$  ergibt sich der Schwellwert zu  $8 \cdot 10^{-10} \text{ W}$ . Dieser Wert wurde bei  $-196^\circ \text{ C}$  gemessen. Dabei ist nicht berücksichtigt, daß nur ein Teil der Strahlerintensität in den Empfindlichkeitsbereich der Zelle fällt, daß auf dem langen Lichtweg eine beträchtliche atmosphärische Absorption stattfindet und daß die Zelle gedämpftem Tageslicht ausgesetzt war und dadurch wesentlich größeren Rausch zeigte. Deshalb wurde noch eine indirekte Messung bei 2 m Abstand des Strahlers im verdunkelten Zimmer durchgeführt. Erst wurde der Rausch und dann mit verminderter Verstärkung das Signal gemessen. Bei der Umrechnung wurde an Hand der spektralen Verteilung der Empfindlichkeit (Fig. 6d) nur die in den Empfindlichkeitsbereich fallende Strahlung berücksichtigt. Es ergab sich unter diesen optimalen Bedingungen ein Schwellwert von  $3 \cdot 10^{-11} \text{ W}$ .

## VI. Diskussion der Ergebnisse

Wenn der Tellurdampfdruck beim Vorbehandeln hinreichend niedrig war, wurden die Schichten niederohmig. Von einem gewissen Tellurdampfdruck an hatten die Schichten einen hohen Widerstand, die Leitfähigkeit ließ keine Abhängigkeit von der Vorbehandlung erkennen. Als Deutung wäre denkbar, daß  $p$ - $n$ -Übergänge an Korngrenzen für den hohen Widerstand verantwortlich sind. Ihre Entstehung könnte darauf zurückgeführt werden, daß beim Aufdampfen das Bleitellurid leicht dissoziiert und nicht völlig homogen auf den Schichtträger kommt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien mit ihrem zunächst linearen, überlinearen, exponentiellen und zum Teil überexponentiellen Anstieg und das Auftreten von Photospannungen würden in eine solche Vorstellung passen\*. Als Beweis könnte man ansehen, daß die auf besser gekühlten Schichtträger aufgedampften Schichten erst bei höheren Spannungen mit der Überlinearität anfangen. Diese wird aber dann stärker. Bei solchen Schichten muß man eine größere Zahl  $p$ - $n$ -Übergänge und damit einen kleineren Spannungsabfall am einzelnen Übergang vermuten. Die Übergänge brauchten nicht sehr scharf zu sein. Außerdem ist wegen der vielen Störungen in der Gitterstruktur eine große Rekombinationswahrscheinlichkeit anzunehmen. Im Sinne von E. S. RITTNER<sup>4</sup> ist dann der hohe Widerstand der „eigenleitenden“ Zwischenzonen entscheidend

\* Dabei kann man auch an die Möglichkeit denken, daß Elektronen an  $p$ - $n$ -Übergängen zwischen Valenz- und Leitungsband durchtunneln. Dies geht je nach der Dotierung im  $p$ - und  $n$ -Gebiet schon bei kleinen Sperrspannungen und bei Überdotierungen sogar im Durchlaßfall. Ein solcher Mechanismus wird neuerdings in Zusammenhang mit der sog. Tunnelodiode viel diskutiert.

für das Leitfähigkeitsverhalten der Schicht. Die bei kleiner Spannung gemessenen geradlinigen Stücke in der halblogarithmischen Darstellung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von  $1/T$  könnten dann in der Tat Eigenleitungsäste darstellen.

Die Sperrschichtvorstellung liefert auch eine gute Erklärung für den „Gleichlichteffekt“: Bei stärkerer zusätzlicher kurzwelliger Gleichbelichtung erhöht sich das Wechsellichtsignal, weil der Widerstand zwischengeschalteter Sperrschichten sinkt. Auf diese Weise kommt der eindeutige Zusammenhang zwischen Helleitfähigkeit und Wechsellichtsignal zustande (Fig. 12). Beim „Gleichlichteffekt“ ist nur kurzwelliges Licht unter  $2,1 \mu$  (in größerer Intensität) wirksam. Dabei kann die Tatsache eine Rolle spielen, daß die Grundgitterabsorption in der Nähe der Oberfläche erfolgt. Außerdem können nur bei Paarerzeugung die entstehenden Leitungsträger dem Feld in einer Sperrschicht folgen, ohne eine Raumladung zurückzulassen.

W. W. SCANLON<sup>1</sup> gibt in einer Arbeit für den optischen Bandabstand den Wert von 0,32 eV an, als Grenzenergie für indirekte Übergänge den Wert von 0,29 eV. Wenn wir den positiven Temperaturkoeffizienten von  $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{K}$ <sup>7</sup> einer Umrechnung auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes zugrunde legen, entsprechen die Werte von SCANLON unserer langwelligen Grenze des Photoeffekts. Wir konnten aber durch Variation der Herstellungsbedingungen zeigen, daß der Photoeffekt für Wellenlängen über  $2,1 \mu$  von der Zahl der Gitterstörungen abhängt. Ferner zeigen alle Erscheinungen des Photoeffekts eine charakteristische Änderung, wenn man mit der Wellenlänge unter  $2,1 \mu$  kommt. Wir folgern, daß bei  $-196^\circ \text{C}$  der optische Bandabstand bei 0,6 eV liegt. Verschiedene Autoren haben Absorptionskanten gemessen, die in der Nähe dieses Wertes liegen. Eine Darstellung findet man bei LEVINSTEIN<sup>9</sup>.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. H. A. MÜSER für die Anregung und Anleitung zu dieser Arbeit danken. Mit seinen Hinweisen hat er die Arbeit wesentlich gefördert. Er gab mir jederzeit Gelegenheit zu klärender Diskussion.

Ich danke dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. M. CZERNY, für seinen Rat in Fragen der Ultrarot-Messung und für die Bereitstellung der Institutsmittel.

In der Institutswerkstatt — geleitet von Herrn Werkmeister N. NINGLER — wurden wichtige Teile der Apparatur schnell und mit Sorgfalt hergestellt. Mein Dank gilt auch dem Glasbläser Herrn K. BACHMANN, der bei der Herstellung der Zellen vorzügliche Arbeit geleistet hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei gedankt für die Bereitstellung von Geräten.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Excitonenspektren des LiJ und seiner Hydrate

Von

FRED FISCHER und RUDOLF HILSCH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

Measurements of exciton spectra of LiI are reported to supplement a recently published paper about the structure of exciton bands in alkali halides. RÜHL has found that LiI condensed at 20 °K crystallizes in a hexagonal structure whereas condensation at 20 °C leads to the normal cubical structure. Corresponding differences are found in the optical behavior. By condensing its vapor at 14 °K LiI is forced into an amorphous form.

After reaction with H<sub>2</sub>O three different forms of LiI containing crystal water are observed. Each of the exciton spectra of LiI and its hydrates contains a similar band doublet in spite of their diverse crystal structure. The doublet separation  $\Delta h\nu$  depends on the spin-orbital interaction of the iodine p-electrons. It provides another test of the minimal condition  $\Delta h\nu \geq 0.889$  eV given by KNOX and IN-CHAUSPÉ.

### § 1. Einleitung

Das Lithiumjodid nimmt unter den Alkalihalogeniden eine Randstellung ein. Das kleinste Alkalikation ist mit dem größten Halogenanion vereinigt. Dementsprechend ist hier die Deformation des Jodions am größten und wir können mit einem beträchtlichen Anteil homöopolarer Bindung rechnen. Dies drückt sich auch im optischen Brechungsindex aus. Es ist für LiJ-Kristalle  $n=1,96$ , also unter allen Alkalihalogeniden am größten. LiJ ist sehr hygroskopisch und bildet eine Reihe von Hydraten. HÜTTIG und POHLE<sup>1</sup> haben nicht weniger als vier stabile Hydratstufen nachgewiesen (LiJ, 1/2H<sub>2</sub>O, 1H<sub>2</sub>O, 2H<sub>2</sub>O, 3H<sub>2</sub>O). Die Herstellung des wasserfreien LiJ ist deshalb schwierig, weil beim Entwässern des Hydrats leicht Oxydbildung durch Reaktion mit dem Wasser eintreten kann. So ist es verständlich, wenn die an verschiedenen Stellen gemessenen Absorptionskurven des Excitonenspektrums vom LiJ<sup>2</sup> nicht immer übereinstimmen. In der vorliegenden Arbeit soll das ultraviolette Absorptionsspektrum des wasserfreien LiJ unter

<sup>1</sup> HÜTTIG, G.E., u. F. POHLE: Z. anorg. Chem. **138**, 14 (1924).

<sup>2</sup> HILSCH, R., u. R.W. POHL: Z. Physik **57**, 145 (1929); **59**, 812 (1930). — SCHNEIDER, E.G., and H.M.O'BRYAN: Phys. Rev. **51**, 293 (1937). — TAFT, E.A., and H.R. PHILIPP: J. Phys. Chem. Solids **3**, 1 (1957). — FISCHER, F., u. R. HILSCH: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen IIa, Nr. 8, 1959. — EBY, J.E., K. J. TEEGARDEN and D.B. DUTTON: Phys. Rev. **116**, 1099 (1959).



verschiedenen Bedingungen untersucht werden. W. RÜHL<sup>3</sup> konnte durch abschreckende Kondensation von wasserfreiem LiJ eine hexagonale Modifikation erzwingen, die bei 20 °C langsam in die kubische Form übergeht. Eine entsprechende Umwandlung wird im Absorptionsspektrum erwartet. Durch Reaktion der LiJ-Schicht mit Wasser sollen auch verschiedene Hydratformen erzeugt und ihre Spektren mit denen des wasserfreien LiJ verglichen werden.

## § 2. Experimentelles

Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von wasserfreien LiJ-Kristallen sind ausführlich zusammengestellt in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie<sup>4</sup>. PIROGOVA und ERSHLER<sup>5</sup> beschreiben ein Verfahren zur Erzeugung von LiJ-Einkristallen, bei dem trockenes HJ durch das geschmolzene LiJ geleitet wird. Hier wird ein etwas abweichendes Verfahren benutzt, das auch zu klaren Einkristallen führt.

Als Ausgangssubstanz dient LiJ der Fa. Merck. Es enthält H<sub>2</sub>O. Man erwärmt es im Duranglas zusammen mit NH<sub>4</sub>J (Merck) unter Vakuum allmählich bis zum Schmelzpunkt des LiJ (446 °C). Dabei destilliert das Ammoniumjodid zusammen mit dem Wasser ab. Wegen der starken Schaumbildung besitzt das Durangefäß die Form einer Retorte, deren Hals mit zwei Abschmelzstellen versehen ist. Nach Abschmelzen unter Vakuum vom Destillat wird das flüssige LiJ durch Kippen in den Retortenhals gebracht und schließlich vom Retortenboden abgeschmolzen. Die so vorbereitete Probe läßt man durch einen Kristallziehofen fallen. Die Ziehdauer beträgt etwa 10 Std. Es wächst ein klarer Einkristall. Das obere Ende zeigt eine Spur schwarzer Flitter. Sie sind wahrscheinlich graphitoidales Si, das sich durch Reaktion vom SiO<sub>2</sub> der Glaswand mit dem flüssigen LiJ gebildet hat.

Der klar durchsichtige LiJ-Kristall läßt sich unter Paraffinöl einige Wochen trocken aufbewahren. Beim Versuch, ihn zu spalten, gibt er perlmuttartigen Bruch.

Die Herstellung der für die Absorptionsmessung nötigen dünnen Schicht erfolgt in üblicher Weise durch Verdampfen des LiJ im Vakuum aus einer Wolframwanne. Der Verdampfer wird mit einem passenden Kristallstück beladen, das man vorher kurz in Benzol von anhaftendem Paraffinöl befreit und schnell unter Vakuum gebracht hat. Durch allmähliches Erwärmen wird das Benzol verdampft und dann das LiJ angeschmolzen. Es muß streng darauf geachtet werden, daß das LiJ beim Einbringen in den Kryostaten kein Wasser aufnimmt. Zur Vermeidung eines Wasserfilms auf der kristallinen Quarzplatte, die als Auffänger für die LiJ-Schicht dient, wird sie vorher bei 450 °K ausgeheizt, bis der Druck im Kryostaten kleiner als 10<sup>-5</sup> mm Hg ist. Das Kondensieren der LiJ-Schicht erfolgt durch Öffnen und Schließen einer Blende,

<sup>3</sup> RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 591 (1956).

<sup>4</sup> GMELINS Handbuch d. anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 20, 8. Aufl.

<sup>5</sup> PIROGOVA, N. I., u. B. V. ERSHLER: J. Appl. Chem. USSR, **29**, 1217 (1956).

während vom Ofen LiJ abdampft. Das Wachsen der Schicht wird durch gleichzeitiges Messen der optischen Dichte im Gebiet der Eigenabsorption verfolgt.

Der Kryostat ist der gleiche, wie er in früheren Arbeiten beschrieben ist<sup>6</sup>. Der Schichtträger kann durch Abpumpen von flüssigem H<sub>2</sub> leicht auf der Temperatur des Tripelpunktes von H<sub>2</sub> (14,0 °K) gehalten werden. Dabei befindet sich der innere, die Probe umhüllende Metallmantel auf der Temperatur des siedenden H<sub>2</sub> (20,4 °K) und der äußere Mantel auf der Temperatur des siedenden N<sub>2</sub> (77,3 °K). Bei Messungen oberhalb 20 °K sind beide Mäntel mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zur Umwandlung der LiJ-Schicht in die kristallwasserhaltigen Formen genügt es, den inneren Mantel aufzuwärmen. Die dort angesammelten Spuren von H<sub>2</sub>O kondensieren dann auf die LiJ-Schicht. Sie reichen völlig aus, das LiJ in eine Hydratform umzuwandeln.

Für die Absorptionsmessungen dient ein selbstgebauter registrierender LiF-Monochromator, der für den Wellenlängenbereich von 1580 bis 6000 Å verwendbar ist<sup>7</sup>. Das gesamte Spektrum kann auf einem nachleuchtenden Schirm alle 20 sec registriert werden. So ist es möglich, die Veränderungen der Schicht laufend an Hand des Absorptionsspektrums zu verfolgen.

### § 3. Meßergebnisse

In insgesamt 14 Versuchen wird jeweils trockenes LiJ bei verschiedenen Temperaturen  $T_K$  auf eine kristalline Quarzplatte kondensiert. Über 50 Registrierkurven haben die Veränderung im Absorptionsspektrum festgehalten, die durch Tempern, Reaktion mit Wasser und anschließendes Entwässern eintreten.

a) *Wasserfreies LiJ*. Die Kondensationstemperatur  $T_K$  variiert zwischen 14 °K und 350 °K. Bei  $T_K > 350$  °K entsteht wegen Grobkristallisation zu starke Streuung, so daß die Schicht für optische Messungen unbrauchbar wird. Bei  $T_K$  zwischen 320 °K und 350 °K erhält man ein Spektrum der Form c in Fig. 1. Die Lichtschwächung  $\ln(I_0/I)$  ist als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Schon vorwegnehmend sei vermerkt, daß es sich hier um die normale kubische Form des LiJ handelt. Bei  $T_K$  zwischen 200 °K und 290 °K findet man ein Spektrum der Form b (Fig. 1). Es gehört zur hexagonalen Form des LiJ. Alle in Fig. 1 gezeigten Spektren sind bei 78 °K gemessen. Kondensation zwischen 150 °K und 180 °K liefert ebenfalls ein Spektrum vom Typus b. Doch zeigt die langwellige Bande an ihrer roten Flanke einen Satelliten. Diese Besonderheit soll anschließend an Hand von Fig. 4 besprochen werden. Kondensation bei 14 °K liefert wieder ein

<sup>6</sup> KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952). — FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

<sup>7</sup> FISCHER, F., u. R. HILSCH: Erscheint demnächst in Z. angew. Physik.

völlig verschiedenes Spektrum (a in Fig. 1). Es gehört zur amorphen Form des LiJ. Die Schicht läßt sich auf 100 °K erwärmen, ohne daß

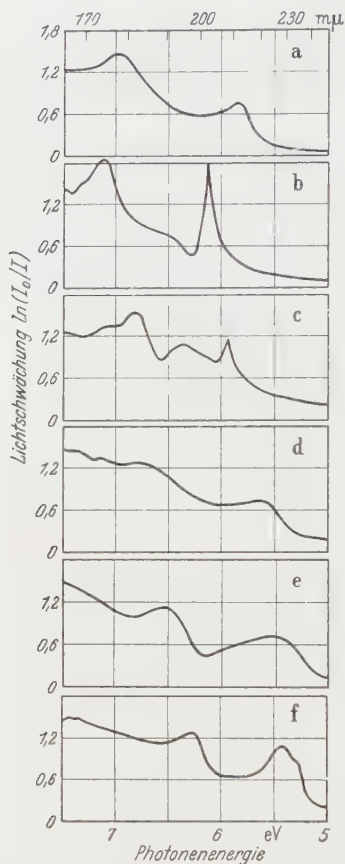


Fig. 1 a--f. Lichtschwächung einer LiJ-Schicht, auf krist. Quarz kondensiert. a Nach Kondensation bei 14 °K, auf 78 °K erwärmt und gemessen. Amorphe Modifikation. b Nach schrittweisem Erwärmen auf 350 °K bei 78 °K gemessen. (Einzelschritte s. Fig. 3). Hexagonale Modifikation. c Nach Umwandlung in die kubische Modifikation, gemessen bei 78 °K. d  $\text{LiJ} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  gemessen bei 78 °K. e  $\text{LiJ} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  gemessen bei 78 °K. f  $\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  gemessen bei 78 °K

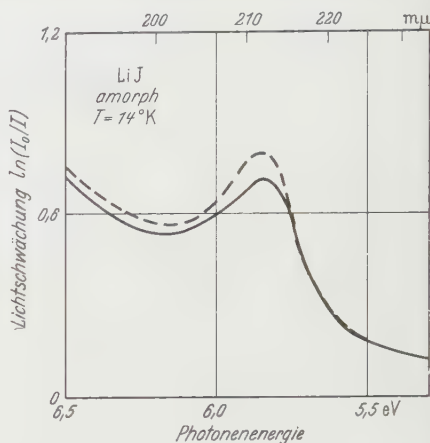


Fig. 2. LiJ bei 14 °K kondensiert und gemessen (ausgezogen); nach 10 min bei 100 °K wieder bei 14 °K gemessen (gestrichelt)

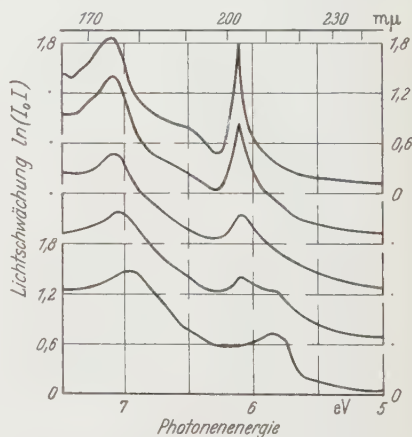


Fig. 3. Umwandlung von LiJ aus der amorphen in die hexagonale Modifikation. Nach Kondensation bei 14 °K auf  $T_A$  erwärmt; nach etwa 10 min bei 78 °K gemessen.  $T_A$  von unten nach oben: 14 °K, 113 °K, 150 °K, 230 °K, 350 °K

sich die Form des Spektrums nennenswert verändert. Nach abermaligem Abkühlen auf 14 °K findet man als einzige Änderung, daß die langwellige Bande etwas höher geworden ist (Fig. 2). Die drei unteren Spektren der Fig. 1 gehören zu verschiedenen Hydratformen. Sie sollen in Abschnitt b besprochen werden.

Wärmt man die bei 14 °K kondensierte Schicht über 100 °K auf, so beobachtet man bei 113 °K innerhalb von wenigen Sekunden das Einsetzen einer Umwandlung in die hexagonale Form b. Durch schnelles Abkühlen auf 78 °K erhält man das zweite Spektrum von unten in Fig. 3. In den übrigen Kurven sehen wir die Umwandlung in die hexagonale Form in verschiedenen Stufen festgehalten. Um ein Überschneiden der Kurven zu vermeiden, ist die Ordinate jeweils versetzt. Die weiteren Aufwärmtemperaturen sind 150 °K, 230 °K und 350 °K. Die oberste Kurve ist völlig identisch mit Fig. 1b. Es findet also keine Umwandlung in die kubische Form statt. Sogar nachdem die Schicht über Nacht trocken bei 290 °K im Vakuum gestanden hat, findet man keine Umwandlung. Erst bei Gegenwart von Spuren  $\text{H}_2\text{O}$  wird oberhalb 300 °K die Umwandlung eingeleitet. Sie scheint leichter zu erfolgen an Schichten, die zwischen 200 °K und 300 °K hergestellt worden sind.

Kondensation bei 90 °K liefert das Spektrum der hexagonalen Form mit starker Verbreiterung der Banden. Durch Tempern werden sie schmaler.

Jedoch erscheint nicht der zwischen 150 °K und 180 °K Kondensationstemperatur beobachtete Satellit. In Fig. 4 ist dieser bei gedehntem Abszissenmaßstab gezeigt. Die Schicht ist bei  $T_K = 150$  °K hergestellt worden. Die Meßtemperatur  $T_M$  beträgt wieder 78 °K. Nach 10 min Tempern bei  $T_A$  wird die Absorption gemessen.  $T_A$  wird schrittweise bis zu 400 °K gesteigert. Hier ist die Bandenstruktur völlig verschwunden (s. Fig. 4) und nur ein Streuuntergrund übriggeblieben. Neben diesem durch Grobkristallisation bedingten Effekt dürfte auch ein teilweises Abdampfen von LiJ stattfinden. Die Messung zeigt, daß der Satellit nicht gleichmäßig durch die ganze Schicht im selben Verhältnis zur Hauptbande gebildet wird. Möglicherweise spielt die Aufdampfgeschwindigkeit und das Mitkondensieren von Fremdatomen beim Aufbau der Schicht eine wesentliche Rolle. Die Klärung dieser Frage bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

b) *LiJ mit Kristallwasser.* Zur Umwandlung der LiJ-Schicht in die Hydratformen werden zwei verschiedene Wege gewählt. Im ersten Fall bleibt die Schicht bei 78 °K und man kondensiert  $\text{H}_2\text{O}$  auf ihre Ober-

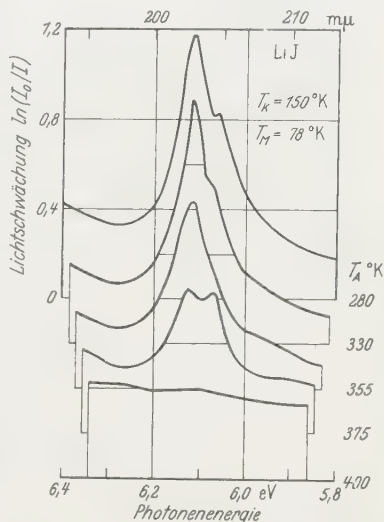


Fig. 4. LiJ bei 150 °K kondensiert; nach 10 min bei  $T_A$  bei 78 °K gemessen

fläche, indem man den umhüllenden Abschirmbecher aufwärmt. Wärmt man nun die Schicht auf und beobachtet gleichzeitig das Absorptionsspektrum, so kann man die Temperatur  $T_R$  feststellen, bei der Reaktion mit dem Wasser stattfindet.

Im zweiten Fall wärmt man die Schicht auf eine Temperatur oberhalb  $T_R$  auf. Nun findet die Reaktion mit dem Wasser sofort bei dessen Kondensation statt.

Es sind drei verschiedene Spektren beobachtet worden. Sie sind in Fig. 1 mit d, e, und f bezeichnet. Bei ihrer gegenseitigen Umwandlung gehen die Banden stetig ineinander über. Das ist in Einklang mit dem gut untersuchten Befund, daß keine Mischkristallbildung zwischen den verschiedenen Hydraten vorliegt. So lassen sich die reinen Phasen optisch gut voneinander trennen. Zur leichteren Beschreibung sei der Kurve f die Verbindung  $\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , der Kurve e  $\text{LiJ} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  und der Kurve d  $\text{LiJ} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  zugeordnet ( $3 > y > x$ ). In der folgenden Diskussion wird noch darauf eingegangen, warum die Zuordnung nicht genauer möglich ist.

Folgende Reaktionen können beobachtet werden:



Es wird kein Zwischenprodukt beobachtet. Die Reaktion ist irreversibel.



Diese Reaktion verläuft bei  $300^\circ \text{K}$ ,  $p < 10^{-5} \text{ mm Hg}$  in umgekehrter Richtung.



Die Rückreaktion wird nicht beobachtet. Wärmt man  $\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bei gekühltem Abschirmbecher und  $p < 10^{-5} \text{ mm Hg}$  auf, so findet bei etwa  $220^\circ \text{K}$  eine Umwandlung in  $\text{LiJ} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  statt. Bei  $300^\circ \text{K}$  wird sämtliches  $\text{H}_2\text{O}$  ausgetrieben und man erhält wieder LiJ, kubisch.



Nach wiederholten Umwandlungen zeigt die Schicht mehr und mehr Rayleigh-Streuung. Aus der zusammenhängenden Schicht bilden sich voneinander getrennte Kristallhaufen, deren Größe und Abstand in die Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichtes kommt. Sämtliche Kurven der Fig. 1 sind an einer und derselben Schicht gemessen worden. Die Reihenfolge ist: a, b, f, c, d, (f), e.

#### § 4. Diskussion

Die in Fig. 1 gezeigten sechs verschiedenen Spektren des LiJ und seiner Hydrate haben eines gemeinsam: Jeweils zwei Maxima haben ungefähr den gleichen Abstand  $\Delta h\nu$  voneinander, ganz gleich, in welcher



Struktur sich das LiJ befindet. Dieser Abstand ist in den Excitonenspektren sämtlicher Alkalijodide gefunden worden und beruht bekanntlich auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung der  $p$ -Elektronen des Jodatoms. KNOX und INCHAUSPÉ<sup>8</sup> haben eine Minimalbedingung für den Abstand dieser beiden Banden angegeben. Sie lautet hier:  $\Delta h\nu = 0,889$  eV. In der Tabelle ist die spektrale Lage der betreffenden Banden aufgeführt. Ihre Differenz erfüllt die Minimalbedingung bis auf LiJ, kub. und LiJ  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Beim kubischen LiJ ist die unmittelbare Nachbarschaft der starken Bande bei 6,37 eV an dem Versagen der Minimalbedingung schuld. Bei LiJ  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  besteht die langwellige Bande aus einem Dublett. Verwendet man an Stelle des Maximums die Lage des Schwerpunktes dieser Bande, so kann die Minimalbedingung auch hier als erfüllt gelten.

Zur Identifizierung der drei Modifikationen des wasserfreien LiJ helfen vergleichende Betrachtungen mit verwandten optischen Untersuchungen am KJ<sup>9</sup> und den röntgenographischen Daten von W. RÜHL<sup>10</sup>.

Beim KJ benötigt man 5 % KF als gitterstörende Substanz, um es durch Kondensation bei 9 °K in die amorphe Form zu zwingen. Wenn LiJ bereits ohne Fremdsubstanz amorph wird, so liegt das an der größeren Deformation des J<sup>-</sup>Ions durch das kleine Li<sup>+</sup>-Ion und dem damit verbundenen kürzeren Ionenabstand im freien Molekül. Das hat RÜHL<sup>11</sup> in einer Reihe von Ionenkristallen mit homöopolarem Bindungsanteil gezeigt. Daß er bei LiJ nicht die reine amorphe Form gefunden hat, sondern schon vermischt mit stark gestörten Bereichen der hexagonalen Form, liegt wahrscheinlich daran, daß er für Röntgenaufnahmen etwa die zehnfache Schichtdicke benötigt. Diese Schichtdickenabhängigkeit ist vom KJ her bekannt. LiJ mag gerade ein Grenzfall sein zwischen einerseits den Substanzen, die durch abschreckende Kondensation in beliebiger Schichtdicke amorph erscheinen, und denen, die auch bei kleinsten Aufdampftemperaturen nicht in die amorphe Form zu zwingen sind. Bei letzteren reicht die Kondensationswärme zur Ausbildung einer Gitterordnung aus.

Wegen des geringen Streuquerschnittes der Li<sup>+</sup>-Ionen für Röntgenstrahlen ist von der Kristallstruktur des normalen kubischen LiJ nur

Tabelle

$T = 77^\circ \text{ K}$	$h\nu_1$	$h\nu_2$	$\Delta h\nu(\text{eV})$
LiJ, amorph	5,85	6,95	1,10
LiJ, hex.	6,12	7,10	0,98
LiJ, kub.	5,94	6,80	0,86
LiJ $\cdot x\text{H}_2\text{O}$	5,60	6,7	1,1
LiJ $\cdot y\text{H}_2\text{O}$	5,50	6,50	1,00
LiJ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,42	6,25	0,83

<sup>8</sup> KNOX, R. S., u. N. INCHAUSPÉ: Phys. Rev. **116**, 1093 (1959).

<sup>9</sup> FISCHER, F.: l. c.

<sup>10</sup> RÜHL, W.: l. c.

<sup>11</sup> RÜHL, W.: Z. Physik **143**, 605 (1956).

bekannt, daß die J<sup>-</sup>-Ionen eine kubisch dichteste Packung bilden<sup>12</sup>. Die von RÜHL gefundene wesentlich geringere Dichte der hexagonalen Form ( $\varrho_{\text{hex}} = 3,5 \text{ g/cm}^3$ ,  $\varrho_{\text{kub}} = 4,1 \text{ g/cm}^3$ ) und andere Gründe legen es jedoch nahe, daß es sich um den NaCl-Typ und nicht um den auch möglichen Zinkblende-Typ handelt. Erstaunlich bleibt bei dieser Zuordnung, daß das Absorptionsspektrum des hexagonalen LiJ viel besser mit dem der im NaCl-Typ kristallisierenden Alkalijodide übereinstimmt, als das Spektrum des kubischen LiJ. Offenbar liegt die große Dichtezunahme bei Umwandlung in die kubische Form wesentlich an der Ausbildung einer stärkeren homöopolaren Bindung zwischen den Ionen. In mancher Hinsicht zeigt das kubische LiJ Ähnlichkeit mit dem AgCl. Neben dem hohen Brechungsindex besitzen beide auch keine Spaltbarkeit. Das Excitonenspektrum des AgCl, das von OKAMOTO<sup>13</sup> bei 20 °K ausgemessen worden ist, zeigt (abgesehen von der Spin-Bahn-Aufspaltung) zwischen 4,5 und 6,8 eV dieselbe Struktur wie das vom kubischen LiJ zwischen 5,5 und 6,7 eV. Beim AgCl haben wir die Stufe hinter dem ersten Excitonendublett, die auch bei Alkalichloriden und -jodiden erscheint, als zweite Anregungsstufe eines Excitonenserienspektrums gedeutet<sup>14</sup>. Bei RbJ, KJ und CsJ ist es gelungen, die zur zweiten Anregungsstufe gehörende Bande auszumessen. Unter Zugrundelegung einer der Balmer-Serie ähnlichen Formel [Gl. (1), (2), (3) der vorigen Arbeit] kann man die reduzierte effektive Masse des Excitons  $\mu$  sowie den Excitonradius berechnen. Die Größe der in diese Formel einzusetzenden Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  hängt davon ab, wie groß der Excitonradius ausfällt. Für große Radien ist die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{st}}$  zu verwenden, für kleinere die optische  $\epsilon_{\infty}$ . Eine von HAKEN<sup>15</sup> angegebene Formel zeigt, daß bei den übrigen Jodiden die Verwendung von  $\epsilon_{\infty}$  für den ersten und zweiten Anregungszustand des Excitons gerechtfertigt ist. Wendet man die gleiche Deutung auf die bei 6,10 eV liegende Andeutung einer Stufe beim kubischen LiJ an, so findet man für den Abstand der ersten Excitonbande vom Kontinuum  $E_{\text{exc}} = 0,21 \text{ eV}$ , für die reduzierte effektive Masse des Excitons  $\mu = 0,23 m_e$  und für die Excitonradien des ersten und zweiten Anregungszustandes  $r_1 = 8,85 \text{ \AA}$ ,  $r_2 = 35,4 \text{ \AA}$ . Diese Werte passen alle gut in die Reihe der übrigen Alkalijodide des NaCl-Typs (siehe Tabelle 1 und 2 der vorigen Arbeit<sup>14</sup>). Hier ist aber die von HAKEN angegebene Bedingung für die Verwendung von  $\epsilon_{\infty}$ ,  $r_i = v^{-1} = 22,5 \text{ \AA}$ , schon bei  $r_2$  nicht mehr erfüllt. Damit dürfte  $r_2$  in Wirklichkeit noch beträchtlich größer sein. Wir finden also im kubischen LiJ ein Beispiel, bei dem die Teilchen des Excitons bei ihrer

<sup>12</sup> Strukturbericht I, S. 101.

<sup>13</sup> OKAMOTO, Y.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen IIa, Nr. 14, 1956.

<sup>14</sup> FISCHER, F., u. R. HILSCH: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, I. c.

<sup>15</sup> HAKEN, H.: J. Phys. Chem. Solids **8**, 166 (1959).

gegenseitigen Bewegung im ersten Anregungszustand nur die Hüllen der umliegenden Ionen polarisieren; dagegen verrücken sie im zweiten Anregungszustand bei ihrer gegenseitigen Bewegung bereits die Ionen als Ganzes.

Das Intensitätsverhältnis der Excitonenbanden des ersten und zweiten Anregungszustandes spricht dafür, daß die Banden zu einer Serie direkter erlaubter Übergänge gehören. Nach ELLIOTT<sup>16</sup> nimmt die Oszillatorenstärke  $f_n$  mit der Quantenzahl  $n$  wie  $1/n^3$  ab. Für  $f_1$  gilt als rohe Abschätzung:  $f_1 = (\text{Atomradius}/\text{Excitonenradius})^3$ . Bei einem Vergleich zwischen dem kubischen LiJ und RbJ finden wir  $f_1(\text{LiJ})/f_1(\text{RbJ}) = 1/10$ . Wie das in<sup>14</sup> gemessene Excitonenspektrum des RbJ zeigt, führen nur wenige Prozent der langwelligsten Serie ins Kontinuum. Setzen wir voraus, daß die  $f$ -Summe über die gesamte langwelligste Serie der Excitonen samt Kontinuum für LiJ und RbJ ungefähr gleich ist, — eine Bedingung, die noch einer besonderen Prüfung bedarf —, so folgt aus der obigen Abschätzung der Oszillatorenstärken, daß bei LiJ, kub. etwa 90% der zur langwelligsten Serie gehörigen Absorption ins Kontinuum führt. Demgemäß wollen wir die breite Bande mit ihrem Maximum bei 6,37 eV einem dem langwelligsten Serienspektrum anschließenden Kontinuum zuschreiben. Das Entsprechende gilt für AgCl.

Für die hexagonale Form des LiJ ist der Wurtzit-Typ am wahrscheinlichsten. Dafür spricht neben den von RÜHL<sup>17</sup> angeführten Gründen die Tatsache, daß die im periodischen System benachbarte IIA-VIB-Verbindung MgTe ebenfalls Wurtzitstruktur besitzt. Demgegenüber kristallisieren alle übrigen Mg-Chalkogenide genau wie die Li-Halogenide im NaCl-Typ. Schließlich findet man analoges chemisches Verhalten. LiJ und MgTe sind beide stark hygroskopisch und leicht oxydierbar. Zur Fig. 4 mit dem Satelliten wäre zu sagen, daß hier vielleicht eine Mischung von hexagonal und kubisch dichtester Packung der J<sup>-</sup>-Ionen vorliegen kann. Die Verschiebung des Satelliten nach längeren Wellen im Falle von Zinkblendestruktur steht im Einklang mit der gegenüber der Wurtzitstruktur kleineren Madelung-Konstante.

Die in Fig. 3 gezeigte schrittweise Umwandlung der amorphen Form des LiJ in die hexagonale besitzt große Ähnlichkeit mit einer früher untersuchten Umwandlung am System KJ + 10% KF<sup>18</sup>. Der wesentliche Unterschied ist, daß die Kristallisation bei LiJ sehr plötzlich beginnt und unmittelbar große einkristalline Bereiche entstehen, da keinerlei Bewegungshinderung durch Fremdbausteine vorliegt. Beim KJ wird die Ausbildung größerer einkristalliner Bereiche durch die F<sup>-</sup>-Ionen gehemmt. Diese müssen erst durch Diffusion weggeräumt werden.

<sup>16</sup> ELLIOTT, R. I.: Phys. Rev. **108**, 1304 (1957).

<sup>17</sup> RÜHL, W.: l. c., S. 591.

<sup>18</sup> FISCHER, F.: l. c.

Der in Fig. 2 festgehaltene experimentelle Befund, daß die amorphe Form des LiJ bis zu 113 °K noch völlig stabil bleibt, weist auf das Vorhandensein einer Aktivierungsenergie für die Bildung wachstumsfähiger Keime hin. Andererseits können wir aus der deutlichen Erhöhung der Absorption in der Excitonenbande schließen, daß bereits beim Aufwärmen auf 100 °K gewisse Ordnungsvorgänge stattfinden, die zu einer stabileren Form des amorphen Zustandes führen.

Wenn von der amorphen Form des LiJ die Rede ist, so soll damit nicht zum Ausdruck kommen, daß dieser Zustand stärkster Unordnung mit jeder der beiden kristallinen Formen gleich wenig zu tun hat. Zumindest ist ja die Tendenz vorhanden, nur hexagonale Kristallkeime zu bilden. Doch möchte man an Hand der Excitonenspektren eine viel stärkere Verwandtschaft zur hexagonalen Struktur vermuten. Demgegenüber dürfte ein grundsätzlicher Unterschied im Bindungstyp die direkte Umwandlung dieser amorphen Form des LiJ in die kubische ausschließen. Vielmehr ist anzunehmen, daß die kubische Form des LiJ ihren eigenen „amorphen“ Zustand besitzt. Röntgenographisch wird man beide kaum unterscheiden können. Hier liefert das ultraviolette Absorptionsspektrum eine viel empfindlichere Anzeige für Unterschiede in der Struktur.

Die Identifizierung der drei Hydratspektren ist nicht sicher durchführbar. Das liegt hauptsächlich daran, daß das Phasendiagramm nur für Drucke von einigen mm Hg bekannt ist<sup>19</sup>. Eine Extrapolation der vorhandenen Kurven zu kleineren Drucken und Temperaturen zeigt, daß das Trihydrat stabil bleibt, dagegen das Dihydrat wahrscheinlich instabil wird. Die Kurve *f* in Fig. 1 wird deshalb mit  $\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  identifiziert, zumal bei Kondensation von mehr  $\text{H}_2\text{O}$  nur noch die Absorption von Eis additiv hinzukommt.

Leider ist nur die Kristallstruktur des Trihydrats bekannt. Es besitzt ein hexagonales Gitter. Doch wird man annehmen dürfen, daß mit zunehmendem Kristallwassergehalt eine Vergrößerung des Abstandes ungleicher Ionen stattfindet. Damit verbunden ist eine Abnahme der Gitterenergie und somit ein Verschieben der ersten Excitonenbande nach längeren Wellen. Deshalb kann für die anderen Hydrate  $3 > y > x$  gefolgert werden. Die Anwendung einer der Formeln, wie sie von HILSCH und POHL und anderen<sup>20</sup> angegeben worden ist, zusammen mit dem bekannten mittleren Raumbedarf eines Kristallwassermoleküls, liefert keine sichere Aussage für die Größe von *x* und *y*.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir sehr für die Bereitstellung von Hilfsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit danken.

<sup>19</sup> HÜTTIG, G. E., u. F. POHLE: l. c.

<sup>20</sup> Zusammenstellung in LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., I. Bd., 4. Teil. Kristalle, S. 869.



Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Gadolinium

Von

KLAUS SCHWIDTAL

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

The influence of the paramagnetic impurity gadolinium on the superconducting properties of lead has been studied. Both components were forced to form an alloy by condensing them simultaneously from the vapour phase on a substrate at low temperature. The superconducting transition temperature ( $T_c$ ) decreases linearly with increasing Gd content. For  $T_c$  vs. Gd concentration the measurements yield  $dT_c/dc = -2 \cdot 10^2$  °K. This result is discussed from the viewpoint of the theories by BALTENSPERGER and by SUHL and MATTHIAS, and compared with the results on other systems.

### § 1. Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten sind im Institut verschiedene Supraleiter mit Zusätzen von Übergangsmetallen untersucht worden. SCHERTEL<sup>1</sup> und OPITZ<sup>2</sup> haben Zinn bzw. Indium als Grundmaterial gewählt. BARTH<sup>3,4</sup> hat Messungen an Wismut und Blei mit Mangan-Zusatz durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Übergangstemperatur linear mit der Zusatz-Konzentration erniedrigt wird. Für die Erklärung dieses Effektes hat BARTH<sup>3,4</sup> abgeschätzt, daß die durch die paramagnetischen Zusatz-Atome eingebrachte Dichte der magnetischen Feldenergie vergleichbar ist mit der Energiedichte des kritischen Feldes.

Bei diesen Messungen ist die Mischung der Legierungskomponenten durch „abschreckende Kondensation“ erzwungen worden. Hierfür werden die Legierungskomponenten gleichzeitig verdampft und auf einen tiefgeköhlten Schichtträger kondensiert; dabei wird die durch den Aufdampfvorgang gegebene statistische Unordnung der Schichtatome eingefroren. Mit dieser Methode entstehen die Schichten in einem sehr gestörten Gitteraufbau; ein eventueller Einfluß dieser Gitterstörungen auf die Supraleitung muß bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt werden. Dafür ist man aber sicher, daß der Zusatz homogen (atomdispers) in der Schicht verteilt ist. Bei den meisten

<sup>1</sup> SCHERTEL, A.: Dissertation Erlangen 1950; Phys. Verh. **2**, 102 (1951).

<sup>2</sup> OPITZ, W.: Z. Physik **141**, 263 (1955).

<sup>3</sup> BARTH, N.: Z. Physik **142**, 58 (1955).

<sup>4</sup> BARTH, N.: Z. Physik **148**, 646 (1957).



Systemen aus einem Supraleiter und einem Übergangselement besteht die Schwierigkeit nämlich darin, daß sich die Zusätze beim Abkühlen aus der Schmelze ausscheiden.

Am kompakten Material haben MATTHIAS et al.<sup>5</sup> den Einfluß der seltenen Erden auf die Supraleitung des Lanthans magnetisch beobachtet. Diese Messungen weisen darauf hin, daß zwischen der Verschiebung der Übergangstemperatur und dem Spin der Zusatz-Atome eine Beziehung besteht. Die gleiche Deutung erlauben Messungen von MÜLLER<sup>6</sup> an Vanadium mit Übergangselementen.

Bei den oben genannten Messungen an Schichten erweisen sich Chrom und Mangan als besonders wirksam für die Erniedrigung der Übergangstemperatur. Im Vanadium ist ihre Wirkung um etwa eine Größenordnung geringer. Diese Abweichung kann bislang nicht erklärt werden. Bei der Deutung dieser an Schichten erhaltenen Meßergebnisse wird eine quantitative Betrachtung allerdings auch dadurch erschwert, daß man nicht sicher weiß, mit welcher Elektronenkonfiguration sich der Zusatz im Wirtsgitter einbaut, wie groß also magnetisches Moment und Spin der Zusatzatome im Supraleiter sind. Darum war schon von BARTH<sup>4</sup> darauf hingewiesen worden, daß diese Schwierigkeit entfällt bei Verwendung seltener Erden als paramagnetischen Zusatz. Denn von den Lanthanidionen weiß man, daß die Elektronenzahl der inneren 4f-Schale selbst in chemischen Verbindungen gegenüber den freien Atomen vielfach unverändert bleibt. Dies ist z.B. beim  $Gd^{3+}$  der Fall.

Nachdem jetzt reinste seltene Erden in Metallform erhältlich sind, soll darum in dieser Arbeit der Einfluß des Zusatzes einer seltenen Erde auf die Supraleitung aufgedampfter Schichten untersucht werden. Es wird Gadolinium gewählt, weil Gd von allen seltenen Erden den größten Spin hat ( $Gd^{3+}$ :  $\frac{7}{2}$ ). Für Blei als Supraleiter spricht die relativ hohe Übergangstemperatur, die es gestattet, die Wirkung des Gadoliniums über einen großen Temperaturbereich zu verfolgen. Dazu kommt, daß durch die abschreckende Kondensation die Übergangstemperatur von Blei fast nicht geändert wird. Für dieses System Pb-Gd ist es wieder notwendig, die Methode der abschreckenden Kondensation zu benutzen, weil es keine Mischkristalle mit kleinem Gd-Gehalt gibt.

## § 2. Experimentelles

Der für die Messungen verwendete Helium-Meßkryostat ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben<sup>7</sup>. Er arbeitet nach der Methode der einmaligen adiabatischen Expansion und gestattet Messungen zwischen 1,3 und 350 °K.

<sup>5</sup> MATTHIAS, B. T., H. SUHL and E. CORENZWIT: Phys. Rev. Lett. **1**, 92 (1958).

<sup>6</sup> MÜLLER, JEAN: Helv. phys. Acta **32**, 141 (1959).

<sup>7</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **131**, 420 (1952).

Die Technik der Probenherstellung durch „abschreckende Kondensation“ bedingt es, daß an Schichten gemessen wird. Die Schichten sind 10 mm lang und 1 mm breit; ihre Dicke beträgt etwa 500 Å. Diese Schichtdicke scheint uns zu gewährleisten, daß keine für „dünne Schichten“ spezifischen Effekte mehr auftreten. Die Schichten werden auf eine kristalline Quarzplatte aufgedampft, die mit dem Heliumbad in Wärmekontakt steht. Während des Aufdampfens beträgt die Temperatur des Schichtträgers infolge der Wärmeeinstrahlung 6 bis 7 °K. Das Messen an Schichten bedingt ferner, daß der Eintritt der Supraleitung aus einer Widerstandsmessung ermittelt wird. Als Strom- und Spannungselektroden dienen aufgedampfte Goldelektroden. Eine ausführliche Beschreibung der Anordnung findet man bei BUCKEL und HILSCH<sup>7</sup>.

Die Herstellung der zu verdampfenden Proben bereitet wegen der Unlöslichkeit von Gadolinium in Blei gewisse Schwierigkeiten. Um eine möglichst feine Verteilung des Gadoliniums in Blei zu erreichen, wird folgendermaßen verfahren: Ausgegangen wird von einer Probe mit dem höchsten benötigten Gd-Gehalt, im folgenden „Ausgangslegierung“ genannt. Dazu werden abgewogene Mengen von Blei und Gadolinium in einem vorher ausgeglühten, induktiv geheizten Tantal-Tiegel unter Helium-Schutzgas zusammengeschmolzen. Der erhaltene Regulus wird durch wiederholtes Auswalzen homogenisiert. Um Proben mit kleinerer Gd-Konzentration zu erhalten, wird ein von BARTH<sup>4</sup> angegebenes Verfahren verwandt: Entsprechende Mengen Ausgangslegierung und reines Blei werden zusammengewalzt.

Aufgedampft werden die Schichten aus einem V-förmigen Wolframband nach der in diesem Institut schon mehrfach angewandten „Drehrohr-Ofen-Methode“, mit der die Nachteile einer fraktionierten Verdampfung vermieden werden: Aus einem Drehrohr wird die Legierung in so kleinen Portionen auf das Wolframband gestreut und verdampft, daß jede Portion einen Schichtbelag von nur wenigen Atomlagen liefert. Die so entstehenden Schichten können als homogen angesehen werden.

Es hat sich gezeigt, daß Wolfram als Bandmaterial besonders geeignet ist. Messungen an Schichten, die durch Verdampfen von einem Tantalband erzeugt werden, ergeben keine reproduzierbaren Ergebnisse. Vielmehr zeigt sich, daß bei dem wiederholten Auswalzen ein Teil des Gadoliniums oxydiert zu werden scheint und dieses Oxyd nicht mitverdampft. Beim Verdampfen vom Wolframband aber wird das eventuell oxydierte Gadolinium am heißen (weißglühenden) Band wieder reduziert, ähnlich wie es v. WARTENBERG und MOEHL<sup>8</sup> für die Oxyde des Aluminiums, Magnesiums, Thoriums und Zirkoniums beobachtet haben.

<sup>8</sup> WARTENBERG, H. v., u. H. MOEHL: Z. phys. Chem. **128**, 439 (1927).

Zum Nachweis dieses Reduktionseffektes wird eine Schicht durch Verdampfen von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  vom weißglühenden Wolframband erzeugt. Diese Schicht zeigt metallische Leitfähigkeit. Auch zeigt eine durch Verdampfen von  $\text{Pb} + \text{Gd}_2\text{O}_3$  hergestellte Schicht die gleichen Supraleiteigenschaften wie eine durch Verdampfen von Blei mit der entsprechenden Menge Gd-Metall erzeugte Schicht.

Die Dicke der Schichten wird aus dem temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes der getemperten Schicht bestimmt. Bei einigen Schichten wird die Dicke anschließend noch nach einer optischen Interferenzmethode von TOLANSKY gemessen. Diese Methode ergibt etwas höhere Werte. Die gleiche Beobachtung hat NIEBUHR<sup>9</sup> an reinen Metallen gemacht.

Gadolinium-Gehalt und Homogenität der Ausgangslegierung werden durch eine Analyse geprüft. Da eine chemische Analyse eine vorherige Abtrennung des Bleis voraussetzt, diese Abtrennung aber bei den für die Analyse zur Verfügung stehenden geringen Probenmengen nicht sicher möglich ist, wird eine Analyse durch elektronen-paramagnetische Resonanz gemacht, im folgenden „ERP-Analyse“ genannt. Da Blei diamagnetisch ist, braucht es für diese Analyse nicht abgetrennt zu werden. Die Analysen-Proben werden in das Nitrat überführt, im Verhältnis 1:10 oder 1:100 mit reinstem Bleinitrat zusammengemörsert, und das Pulver wird im Vakuum in Quarzröhrchen gleichen Durchmessers eingeschmolzen. Die für die Absorptions-Messungen verwendete Resonanzapparatur ist ein Varian EPR Spectrometer Model V 4500. Der Gd-Gehalt der Proben wird aus einer Eichkurve ermittelt, die an Proben mit bekanntem Gd-Gehalt aufgenommen worden ist. Die erhaltenen Ergebnisse sind auf 30% genau.

### § 3. Meßergebnisse

Das grundsätzliche Verhalten einer Bleischicht von etwa 300 Å Dicke mit Zusatz von 1,4 Atom-% Gadolinium ist in Fig. 1 dargestellt. Aufgetragen ist der elektrische Widerstand der Schicht über der Temperatur. Die zugehörigen Übergangskurven zur Supraleitung sind links mit stark vergrößertem Temperatur-Maßstab herausgezeichnet.

Beim Abkühlen unmittelbar nach der Kondensation ist der Schichtwiderstand bei 4,8 °K auf die Hälfte des Restwiderstandes  $R_n$  abgesunken\*. Diesen Punkt nennen wir Sprungpunkt, die zugehörige Temperatur Übergangstemperatur  $T_s$ . Die Schicht wird anschließend 1 Std bei 20 °K getempert. Sprungpunkt und Restwiderstand verändern sich

\* Der Anstieg des Widerstandes kurz vor Eintritt der Supraleitung wird bei allen Messungen gefunden. Eine Erklärung kann bislang nicht gegeben werden.

<sup>9</sup> NIEBUHR, J.: Z. Physik **132**, 468 (1952).

dadurch nur wenig. Bei weiterem Erwärmen zeigt der Widerstand zwischen 20 und 40 °K einen steilen Abfall um etwa 60 %. Weiteres Tempern bei höheren Temperaturen führt zu einem stetigen Abbau des Restwiderstandes bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Übergangstemperatur. Daraus folgt, daß das Gadolinium beim Tempern ausgeschieden wird.

Der steile Widerstandsabfall zwischen 20 und 40 °K weist darauf hin, daß die Schicht zumindest teilweise in einem besonders gestörten, „amorphen“ Zustand kondensiert. Dieser Widerstandsabfall wird mit

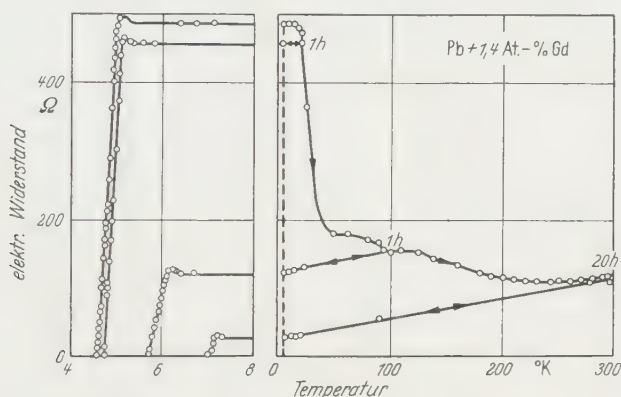


Fig. 1. Widerstandsverlauf einer bei 7 °K kondensierten Pb-Schicht mit einem Zusatz von 1,4 Atom-% Gd. Schichtdicke etwa 300 Å. Die Schicht wurde bei 20 °K 1 Std getempert und erneut abgekühlt. Entsprechend bei 90 °K und bei Zimmertemperatur

zunehmender Schichtdicke kleiner. Bei einer Schicht von 600 Å Dicke beträgt er nur noch etwa 10 %. Das steht in Übereinstimmung mit unveröffentlichten Messungen von HILSCH und SCHERTEL an Zinn mit Zusätzen, bei denen sich der amorphe Zustand um so leichter erreichen ließ, je dünner die Schichten waren. Dünne Pb-Gd-Schichten zeigen eine etwas tiefere Übergangstemperatur als dicke Schichten der gleichen Gd-Konzentration. Das weist ebenfalls darauf hin, daß in dicken Schichten der amorphe Anteil geringer ist als in dünnen Schichten. Denn aus unveröffentlichten Messungen von GLOVER weiß man, daß amorphes, reines Blei einen Sprungpunkt haben müßte, der um 0,7 °K tiefer liegt als der von kristallinem Blei.

Den Einfluß verschiedenen Gd-Gehaltes auf die Supraleitung zeigt Fig. 2. Aufgetragen ist das Verhältnis Schichtwiderstand zu Restwiderstand. Alle eingezeichneten Meßkurven gehören zu Messungen, die mit Verdünnungen einer Ausgangslegierung gemacht worden sind. Der Gd-Gehalt der zugehörigen Ausgangslegierung beträgt nach Einwaage



2,7 Atom-% Gd. Dabei ist der Gewichtsverlust beim Zusammenschmelzen als Verdampfen von Blei angenommen, weil Blei wesentlich leichter verdampft als Gadolinium. Nach mehrfachem Auswalzen werden der Ausgangslegierung an verschiedenen Stellen Proben entnommen und durch EPR-Analyse untersucht. Die Ergebnisse liegen zwischen 1,8 und 2,3 Atom-% Gd. Der Mittelwert ist 2,1 bzw.  $2,1 \pm 0,6$  Atom-% Gadolinium unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit der Eichkurve. Die Homogenität der Ausgangslegierung ist also nur innerhalb dieser Fehlergrenzen gewährleistet.

Es wird ferner durch EPR-Analyse untersucht, ob das Gadolinium quantitativ mitverdampft. Dazu wird eine besonders dicke Schicht

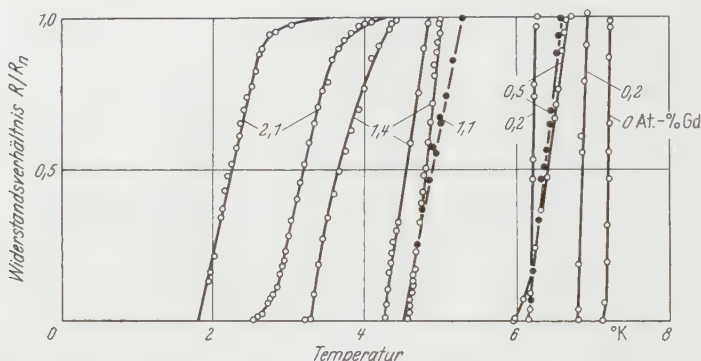


Fig. 2. Übergangskurven von Pb-Schichten mit verschiedener Gd-Konzentration.  $R_n$  Restwiderstand unmittelbar nach der Kondensation bei 6 bis 7 °K

aufgedampft, mit einem Quarzglasschaber abgekratzt, gewogen und analysiert. Es ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen der Methode Übereinstimmung mit einer Analyse der unverdampften Probe.

Die Messung mit 0% Gd wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Messungen an Gd-haltigen Schichten. Man erhält nahezu den Sprungpunkt des kompakten Materials. Hiermit wird sichergestellt, daß durch die Art der Probenherstellung und Verdampfung keine unbestimmten Einflüsse auftreten.

Die in Fig. 2 dargestellten Übergangskurven zeigen zum Teil eine auffallende Breite. Wir möchten hierfür den teilweisen Gehalt an „amorphem“ Blei verantwortlich machen. Die Streuung in der Übergangstemperatur für Schichten gleichen Gd-Gehalts ist ebenfalls aus dem amorphen Anteil in Abhängigkeit von der Schichtdicke verständlich. Jedoch muß man auch die Ungenauigkeit der Gd-Konzentrations-Angabe berücksichtigen. Die Streuung der Übergangstemperatur liegt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.



## § 4. Diskussion

In Fig. 3 ist eine Reihe von Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Gd-Konzentration aufgetragen. Die Werte sind den Kurven der Fig. 2 entnommen. Da in allen bisher untersuchten Fällen zwischen Sprungpunktverschiebung und Zusatz-Konzentration ein sehr guter linearer Zusammenhang festgestellt worden ist, wird durch die Meßpunkte in Fig. 3 eine Gerade gelegt. Ihre Steigung beträgt

$$\frac{dT_s}{dc} = -(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^2 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

( $c$  ist der relative Anteil der paramagnetischen Atome, bezogen auf die Gesamtzahl der Atome). Der Fehler ist bedingt durch die Streuung der Meßpunkte und die Ungenauigkeit der Konzentrationsangabe auf der Abszisse. Dieser Fehler ist klein genug, um das Ergebnis dieser Arbeit eindeutig mit den Ergebnissen der in der Einleitung genannten Arbeiten vergleichen zu können. Dazu ist in Fig. 3 gestrichelt die entsprechende Gerade für Pb-Mn nach BARTH<sup>4</sup> eingetragen. Man sieht, daß die Wirkung von Gadolinium um den Faktor 10 geringer ist als die von Mangan. Dieses Ergebnis ist überraschend: Sowohl auf Grund der älteren Annahme, daß die Wirkung auf dem magnetischen Moment der Zusatz-Atome beruht, als auch auf Grund der neueren Auffassung, daß für die Wirkung der Spin der Zusatz-Atome spezifisch ist, erwartet man, daß Gadolinium die Supraleitung stärker beeinflußt als Mangan.

Vergleicht man dagegen die Wirksamkeit von Gadolinium in Blei mit der in Lanthan, so besteht Übereinstimmung in der Größenordnung:

$$\text{Für La-Gd ist } dT_s/dc = 5,1 \cdot 10^2 \text{ } ^\circ\text{K},^5$$

$$\text{für Pb-Gd ist } dT_s/dc = 2,0 \cdot 10^2 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Dies legt die Vermutung nahe, daß man für das Verhalten der kompakten La-Gd-Proben und der Pb-Gd-Schichten den gleichen Mechanismus verantwortlich machen kann. Darum sollen diese Messungen auch noch an Hand der Theorien von BALTENSPERGER<sup>10</sup> und SUHL und MATTHIAS<sup>11</sup>

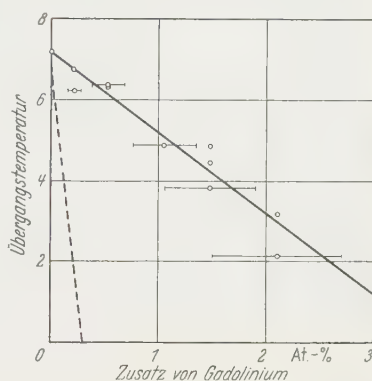


Fig. 3. Übergangstemperatur zur Supraleitung von Bleischichten in Abhängigkeit von der Gd-Konzentration. Die Querstriche deuten die Ungenauigkeit der betreffenden Konzentrations-Angabe an, die durch den Fehler der Analyse der Ausgangslegierung bedingt ist. Gestrichelt die entsprechende Gerade für Pb + Mn

<sup>10</sup> BALTENSPERGER, W.: Helv. phys. Acta **32**, 197 (1959).

<sup>11</sup> SUHL, H., and B. T. MATTHIAS: Phys. Rev. **114**, 977 (1959).

verglichen werden, die quantitativ den Mechanismus beschreiben, an den man seit den Messungen von MATTHIAS<sup>5</sup> glaubt.

Diese Theorien berücksichtigen den Einfluß der Spin-Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den paramagnetischen Ionen im Rahmen der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER. Nach BALTENSPPERGER ist der Einfluß paramagnetischer Zusätze auf die Supraleitung gegeben durch die Beziehung

$$\frac{dT_s}{dc} = - \frac{\pi^2}{4,0} J^2 S(S+1) \frac{v_0}{k \cdot N}.$$

(Bei SUHL und MATTHIAS tritt in der entsprechenden Beziehung rechts der Faktor  $1/4,75$  dazu.) Dabei bedeuten  $T_s$  die Übergangstemperatur,  $c$  den relativen Anteil der paramagnetischen Ionen, bezogen auf die Gesamtzahl der Atome,  $J$  die Austauschenergie der Spin-Kopplung zwischen einem paramagnetischen Ion und einem Leitungselektron,  $S$  den Spin der paramagnetischen Ionen,  $v_0$  die Zustandsdichte an der Fermi-Grenze,  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $N$  die Anzahldichte. Die Zustandsdichte  $v_0$  kann man mit Hilfe der Sommerfeld-Relation  $\gamma = 2\pi^2 k^2 v_0 / 3$  auf die spezifische Elektronenwärme  $\gamma T$  zurückführen. Nimmt man an, daß für die Systeme die  $\gamma$ -Werte der reinen Supraleiter gelten, und kennt man den Spin  $S$  der Zusatz-Ionen, dann kann die Austauschenergie  $J$  berechnet werden. Man erhält:

Für Pb-Gd  $J = 0,026$  eV;

für La-Gd  $J = 0,023$  eV,

also nahezu denselben Wert. In der gleichen Größenordnung liegen auch die Austauschenergien für die Messungen von MÜLLER<sup>6</sup> an Vanadium. Es ist z.B.

für V-Fe  $J = 0,032$  eV.

Nimmt man an, daß das  $J$  unabhängig vom untersuchten System eine Konstante ist, so haben wir an diesem Beispiel Pb-Gd gezeigt, daß in einer Schicht unserer Abmessungen gegenüber einer kompakten Probe keine Besonderheiten auftreten.

Die Annahme, daß  $J$  eine Konstante ist, verträgt sich aber nicht mit allen vorliegenden Meßergebnissen. Wir haben diese daher in der nachfolgenden Tabelle noch einmal alle zusammengestellt.

Wie die Tabelle zeigt, ist die Wirksamkeit von paramagnetischen Zusätzen in verschiedenen Supraleitern zum Teil so unterschiedlich, daß die Größe des Spins allein nicht dafür verantwortlich gemacht werden kann. Will man die beobachtete Sprungpunktverschiebung mit dem oben zitierten Modell erklären, dann muß man bis um den Faktor 10

verschiedene  $J$ -Werte annehmen. Damit entzieht sich aber die Theorie einer experimentellen Nachprüfung, wenn man nicht Aussagen über den für das jeweilige System zu erwartenden  $J$ -Wert machen kann.

Tabelle. Werte von  $-dT_s/dc$  (in  $^{\circ}K$ ) für magnetische Zusätze

Supraleiter	+ Cr	+ Mn	+ Fe	+ Co	+ Gd
Abschreckend kondensierte Schichten:					
In <sup>2</sup> . . . . .	6500	5300	250	7	
Sn <sup>1</sup> . . . . .	1600	6900	110	15	
Pb . . . . .		2100 <sup>4</sup>			200
Bi <sup>3</sup> . . . . .	300	1400			
Kompaktes Material:					
V <sup>6</sup> . . . . .	55	90	115	115	
La <sup>5</sup> . . . . .					510
CuS <sup>12</sup> . . . . .			4000		

Herrn Prof. Dr. R. HILSCH danke ich sehr für die Aufnahme in sein Institut, für die Anregung zu dieser Arbeit und seine fördernde Anteilnahme an ihrem Verlauf. Herrn Prof. Dr. W. BUCKEL und Herrn Dr. G. v. MINNIGERODE danke ich für Ratschläge und Diskussionen.

<sup>12</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **128**, 324 (1950).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz

## **Einzelnachweis von Elektronen (15 bis 50 keV) in Kernphotoplatten\***

Von

R. WITTEKINDT

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. September 1959)

Nuclear track emulsions (Ilford G 5) were used for counting of single slow electrons. They had to be accelerated by high voltage of about 30 kV and were incident vertically. The pulsed electron-beam was measured in a cage, single pulses were shot on the emulsion. The developed plates were photographed under the microscope and the tracks counted on the enlarged copies. The results are: about 40% of incoming electrons can be found as tracks in the emulsions. This number varies between different emulsions (of same type G 5), within one plate the number of tracks is better proportional to the number of electrons than between different plates. With a counting result  $x$  one may expect the true result under 90% security within  $x \pm 2\sqrt{x}$ .

### **Einleitung**

M.A.S. ROSS und B. ZAJAK<sup>1</sup> haben die Reichweite und Körnerzahl von Spuren langsamer Elektronen (von 15 keV an aufwärts) gemessen. H. LEVI und A. S. HOGGEN<sup>2</sup> zählten für Zwecke der Autoradiographie die Spuren in Kernphotoplatten, nachdem eine radioaktive Folie bestimmte Zeit auf die Emulsion gelegt worden war. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, inwieweit Elektronen sehr kleiner Energie (einige eV), unter Verwendung einer Nachbeschleunigung, in Kernphotoplatten einzeln nachgewiesen werden können; aus experimentellen Gründen ist dabei eine geringe Nachbeschleunigung wünschenswert.

### **1. Vorversuche, Entwicklung der Platten**

Elektronen aus einer „Elektronenkanone“ (Glühfaden, Wehnelt-Blende und Anode) werden mit 15 bis 50 kV nachbeschleunigt und fallen dann wahlweise in einen Käfig (zur Messung des Strahlstromes) oder auf die Kernphotoplatte (Spuren einzelner Elektronen).

\* Auszug aus D 77.

<sup>1</sup> ROSS, M. A. S., u. B. ZAJAK: Nature, Lond. **162**, 923 (1948); **164**, 311 (1949).

<sup>2</sup> LEVI, H., u. A. S. HOGGEN: Dan. Mat. Fys. Medd. **30**, Nr. 9, 2 (1955).

In *Vorversuchen* wurde das Aussehen der Spuren bei verschiedenen Einfallsennergien, Einfallswinkeln und Plattensorten untersucht. Verwendet wurden die Typen G 5 von Ilford (London) und NTB 2 von Kodak (Rochester, USA). Das Aussehen der Spuren war auf beiden gleich. Wegen größerer Empfindlichkeit der NTB2 gegen Licht (z.B. Glühlicht der Kathode) wurden schließlich die wesentlichen Messungen mit Ilford G 5 (Emulsionsdicke  $50\mu$ ) durchgeführt\*. Dabei ergaben Elektronen mit größeren Energien längere punktierte Spuren, die teilweise nicht mehr im Tiefenschärfebereich der mikroskopischen Aufnahmen lagen und sich bei größerer Spurdichte leicht verwirrten. Kleinere Energien führten zu Spuren, welche zu kurz und darum von zufälligen Schleierballungen nicht mehr recht zu



Fig. 1. Mikroaufnahme, die nebeneinander Spuren von Elektronen (links) und Einzelkörner infolge Kathodenglühllicht (rechts) zeigt

unterscheiden waren. Die günstigsten Verhältnisse ergaben sich für Energien von etwa 30 keV. Verschiedene Winkel zwischen senkrechtem und streifendem Einfall lieferten Spuren gleichen Aussehens. Daher wurde für die endgültigen Messungen nur senkrechter Einfall verwendet; senkrechter Einfall hat außerdem vermutlich den Vorteil, daß ein Minimum an Elektronen die Emulsion infolge Rückwärtsstreuung spurlos verläßt. Das Aussehen der Spuren von 27 keV-Elektronen zeigt Fig. 1. Man erkennt, daß Elektronenspuren (linke Hälfte, zusammenhängende Komplexe von 4 bis 8 Silberkörnern) sich von Lichtspuren (rechte Hälfte, Einzelkörner) deutlich unterscheiden. Größere, verzweigte Komplexe wurden als Spuren von zwei bzw. drei Elektronen gedeutet. Spuren der kosmischen Strahlung störten nicht, da sie als lange, punktierte Ketten zu erkennen waren. Mit dem Alter der Platten nimmt der chemische Schleier zu; dadurch wird die Auswertung mühsamer und — wegen zufälliger Schleierballungen — ungenauer. Immerhin konnten die Platten bei Lagerung im Kühlschrank ( $5^{\circ}\text{C}$ , ohne Abschirmung) innerhalb 4 Wochen nach Eingang noch verwendet werden. Auf einigen Platten fanden sich Bereiche geringerer Empfindlichkeit, die durch schwächeren Untergrund und kleinere Spurenkomplexe auffielen.

\* Mrs. M. A. S. Ross, Dep. of Nat. Phil, University of Edinburgh, sandte uns eine ihrer G 5-Ilford-Platten mit Elektronenspuren zu Vergleichszwecken, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.



Die *Entwicklung* war insofern nicht besonders kritisch, da es auf die *Anzahl* der Spuren, weniger auf ihre *Größe* ankam. Bezüglich der Einzelheiten der Entwicklung sei auf die Dissertation verwiesen.

## 2. Aufbau der Meßapparatur

Die Apparatur besteht aus Elektronenkanone, (Anodenspannung 150 V), Nachbeschleunigungsstrecke und Meßkäfig. Ein zentraler Bereich des Elektronenstrahles fällt durch eine Meßblende von 0,5 mm  $\varnothing$  in den Käfig. Nur auf diesen „Bereich“ kommt es im folgenden an; er liegt etwa in der Mitte des Strahlquerschnittes am Ort der Meßblende bzw. der Photoplatte. Das gesamte durch den Elektronenstrahl auf der Photoplatte geschwärzte Gebiet wird im folgenden als „Fleck“ bezeichnet. Die genaue Orientierung des „Bereiches“ innerhalb des „Flecks“ wird auf folgende Weise gefunden: Photographisches Vergrößerungspapier wird auf die Meßblende geklebt und in der üblichen Weise mit Elektronen bestrahlt. Dann wird die Blende abgenommen und gemeinsam mit dem aufgeklebten Photopapier in die Entwicklungsbäder gelegt, anschließend gemeinsam unter dem Mikroskop mit Auflicht und Durchlicht betrachtet und die Lage des „Bereiches“ (Öffnung der Meßblende) innerhalb des „Flecks“ vermessen. Die genaue Kenntnis dieser Lage ist erforderlich, weil die Bestrahlungsdichte über den „Fleck“ nicht konstant ist. Dabei hilft eine absichtliche leichte Unsymmetrie gegenüber der optischen Achse des Systems, wodurch das Glühlicht der Kathode eine geringe Schwärzung an einer bestimmten Stelle am Rande des Flecks erzeugt statt im Zentrum, die als Markierung gut zu brauchen ist.

Die Schwierigkeit eines quantitativen Vergleichs zwischen gemessenem Strahlstrom und Spuren-Zahl in der Photoplatte liegt darin, daß selbst bei kleinsten, eben noch durch Elektrometernaufladung meßbaren Strahlströmen die Spurendichte in der Photoplatte immer noch so groß ist, daß an eine Auszählung von Einzelspuren nicht mehr zu denken ist. Um auszählbare Spurdichten bei meßbarem Strahlstrom zu erhalten, wird daher der Strahlstrom in Impulse zerlegt. Eine negative Vorspannung von 25 V an der Wehnelt-Blende (welche die Emission vollkommen sperrt) wird durch positive „Öffnungsimpulse“ von 40  $\mu$  sec Dauer aufgehoben, für 40  $\mu$  sec wird also die Emission freigegeben. Die Messung des *Strahlstromes* geschieht bei einer Impulsfolgefrequenz von 5000 Hz. Die Photoplatten werden dagegen nur mit 5 bis 40 *einzelnen* Öffnungsimpulsen beschossen. Dadurch entsteht eine definierte Untersetzung der gemessenen Strahlintensität um einen Faktor von der Größenordnung  $10^4$ \*. Die Bestimmung der Elektronenzahl, die innerhalb des „Bereiches“ der Meßblende auf die Photoplatte auftrifft, kann mit einem Fehler von etwa 15 % behaftet sein (im wesentlichen Kapazität von Elektrometer und Meßkäfig, Fläche der Meßblende, Berücksichtigung der endlichen Entfernung zwischen Photoplatte und Meßblende). Zu diesem Fehler in der Bestimmung der Elektronenzahl kommen noch Fehler bei der Auszählung der Photoplatte (z.B. Empfindlichkeit der Emulsion, subjektive Auszählungsfehler).

\* Bei genügend schwacher Heizung ist die Emission pro Öffnungsimpuls bei Einzel- und Dauertriggerung gleich.

### 3. Auswertung

Um die Spuren einfach und zuverlässig auszählen zu können, werden die Platten unter dem Mikroskop auf 35 mm-Film photographiert, und zwar an 5 bis 12 Stellen (meistens 5) gleicher Abstände auf einem Durchmesser durch den „Bereich“ der Meßblende. Zur Kontrolle des Untergrundes werden bei jeder Platte auch einige Stellen zwischen den „Flecken“ photographiert. Von allen Aufnahmen werden vergrößerte Abzüge hergestellt, auf diesen die Spuren angestrichen und ausgezählt. Dadurch werden Ermüdungserscheinungen vermieden, und die für die Auswertung höchstzulässige Spurdichte (etwa  $5 \cdot 10^4$  Spuren/mm<sup>2</sup> entsprechen 200 Spuren pro Bild) ist größer als bei der direkten Auszählung unter dem Mikroskop<sup>2</sup>. Jeder „Bereich“ liefert damit 5 bis 12 Zählresultate  $x$ , deren Mittelwert  $\bar{x}$  ein Maß für die Spurdichte in diesem „Bereich“ ist. Die Anzahl der zufälligen Elektronenspuren (pro Bild im Mittel etwa 4) wird von  $\bar{x}$  abgezogen. Als Bezugsfläche dient der „Bereich“ der Meßblende ( $0,199 \text{ mm}^2 \pm 5\%$ ). Der vergrößerte Abzug erfaßt dagegen nur eine Fläche von etwa  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$ , d.h. die Werte  $\bar{x}$  müssen noch mit einem Faktor von etwa 50 multipliziert werden. Kontrollen zeigten, daß bei der Auszählung der Spuren keine systematischen Abweichungen auftraten.

Die Zahl der ausgezählten Spuren  $N$ , bezogen auf die Größe der Käfigöffnung, wird verglichen mit der Anzahl  $M$  der Elektronen pro Impuls, die sich aus der Elektrometerraufladung unter Berücksichtigung der Impulsuntersetzung ergibt. Der Quotient  $A = N/M$  wird als „Nachweiswahrscheinlichkeit“ bezeichnet.

### 4. Meßergebnisse

Zur Auswertung wurden 12 Kernphotoplatten (G 5) herangezogen, 11 davon erhielten eine abgestufte Bestrahlung, bei Platte Nr. 3 wurden alle Flecken mit gleicher Elektronenzahl erzeugt.

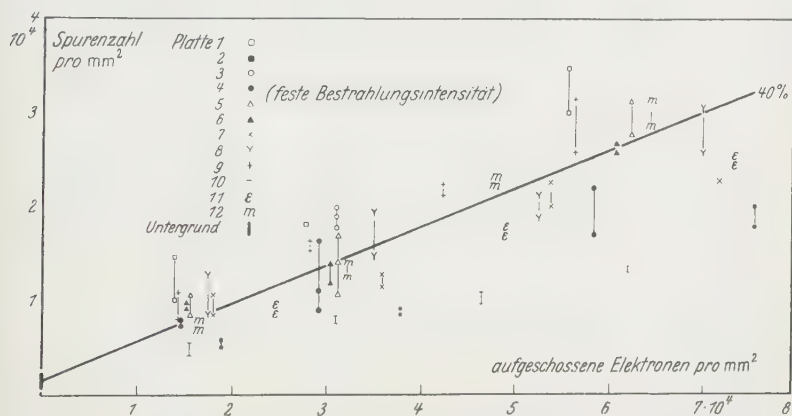


Fig. 2. Beziehung zwischen Spurenzahl und Zahl der aufgeschossenen Elektronen. (Platte 3 wurde mit nur einer Intensität an drei verschiedenen Stellen beschossen, die anderen Platten mit drei oder vier abgestuften Intensitäten)

In Fig. 2 sind sämtliche Meßergebnisse zusammengestellt, wobei die Spurenzahl  $N$  über der Zahl der aufgeschossenen Elektronen  $M$  für die verschiedenen Photoplatten dargestellt ist, beide bezogen auf eine

Fläche von  $1 \text{ mm}^2$ . Die Betrachtung von Fig. 2 zeigt: In den einzelnen 11 Punktreihen steigt die Spurenzahl linear mit der Zahl der aufgeschossenen Elektronen an ohne erkennbare systematische Abweichungen. Vergleicht man die 11 Punktreihen miteinander, so fällt auf, daß die Streuung der Gesamtheit aller Meßpunkte recht erheblich ist.

Die im Vordergrund stehende Fragestellung der vorliegenden Arbeit betrifft die „Nachweiswahrscheinlichkeit“  $A$ . Dazu läßt sich an Hand von Fig. 2 folgendes sagen:

Im Durchschnitt über alle 12 Platten liegt die Nachweiswahrscheinlichkeit mit G 5-Platten\* für Elektronen von 30 keV bei etwa 40% (ausgezogene Gerade in Fig. 2). Die stark unterschiedlichen Werte für die einzelnen Platten sind vermutlich auf mangelnde Gleichmäßigkeit der Emulsion zurückzuführen\*\*. Während zwischen *verschiedenen* Platten Abweichungen der Nachweiswahrscheinlichkeit vom oben angegebenen Mittelwert um etwa  $\pm 50\%$  auftreten können, sind innerhalb *einer* Platte die relativen Abweichungen nur von der Größenordnung  $\pm 10\%$ .

Schließlich kann man nach der statistischen Genauigkeit einer Spurenzahl  $x$  fragen. Diese kann im Durchschnitt nicht besser sein, als es der Poisson-Verteilung entspricht. Der Standardfehler  $S_x$  wird im Gegenteil größer als  $\sqrt{x}$  sein, wenn mangelnde Konstanz der Emulsion und der subjektiven Auswertung eine merkliche Rolle spielen. Bei Anwendung des  $t$ -Testes und des  $\chi^2$ -Testes der Statistik<sup>3</sup> ergibt sich, daß die Streuungen im Mittel etwas größer sind, als es der Poisson-Verteilung entspricht. Aus der Verteilung der experimentell gefundenen Standardabweichungen kann abgeschätzt werden, daß bei einem Meßwert  $x$  der gesuchte Wert mit 90% Wahrscheinlichkeit innerhalb  $x \pm 2\sqrt{x}$  liegt gegenüber 96% bei der Poisson-Verteilung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich meinen Dank dafür aus, daß sie für die vorliegende Arbeit Apparate und Mittel zur Verfügung gestellt hat. Herrn Professor Dr.-Ing. R. KOLLATH danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse, Herrn Professor Dr. KLAGES und Herrn Dr. DEICHSEL für wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

\* Es sei erwähnt, daß NTB 2-Platten in Vorversuchen eine davon nicht merkbar abweichende Nachweiswahrscheinlichkeit zeigten.

\*\* Es trägt bei diesen Versuchen nur eine dünne Oberflächenschicht der Emulsion zur Messung bei.

<sup>3</sup> LINDER, A.: Statistische Methoden. Basel 1951.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## **Ionenleitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden\***

Von  
HELLMUT GRÜNDIG

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

KBr and KCl crystals are purified by zone refining, using either fused quartz or graphite crucibles. The extrinsic ionic conductivity of the purified material has been lowered by a factor of 200 for KBr and 1000 for KCl. The residual content of divalent ions has the order of  $10^{-8}$  to  $10^{-9}$ . The detailed temperature dependence of the extrinsic conductivity gives evidence for an association of the divalent ions with cation vacancies at lower temperatures. The binding energy for these complexes turns out to be  $0.52 \pm 0.04$  eV in KCl and  $0.56 \pm 0.04$  eV in KBr for  $\text{Ca}^{++}$ -impurities. From the temperature dependence of the extrinsic conductivity in very pure material the activation energy for the vacancy mobility can be estimated to  $0.77 \pm 0.02$  eV for KCl and  $0.65 \pm 0.02$  eV for KBr.

### **§ 1. Einleitung**

Die Kristalle der Alkalihalogenide sind sehr häufig für grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiet der Festkörperphysik herangezogen worden. Diese Untersuchungen betreffen z.B. Lichtabsorption, Photochemie, Ionenleitung, lichtelektrische Leitung und Elektronen Spin-Resonanz. Für viele Zwecke ist der Reinheitsgrad der Kristalle geradezu entscheidend. Bisher ist es kaum gelungen, den Gehalt an Verunreinigungen unter  $10^{-6}$  herabzusetzen.

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, den Reinheitsgrad so weit wie möglich zu vergrößern durch Benutzung des Zonenschmelzverfahrens, das zur Reinigung von Halbleitern und Metallen erfolgreich angewandt worden ist. Als Kriterium für die erzielte Reinheit soll das Verhalten der Ionenleitfähigkeit herangezogen werden. Diese hängt im Gebiet der „Störleitung“ empfindlich von der Reinheit der Kristalle ab, vor allem von dem Gehalt an zweiwertigen Kationen. An Hand dieser Störleitungsmessungen an Kristallen verschiedener Reinheit soll gleichzeitig der Einfluß der Assoziation von Ladungsträgern an zweiwertigen Zusatzen genauer untersucht werden. Es wird dabei darauf ankommen, die Messungen weiter zu niedrigeren Temperaturen auszudehnen, als es bisher der Fall gewesen ist.

\* Über Teile dieser Arbeit wurde auf den Physikertagungen 1958 in Bad Neuenahr [Phys. Verh. **9**, 33 (1958)] und 1959 in Berlin [Phys. Verh. **10**, 128 (1959)] berichtet.

Verschiedene Untersuchungen haben bereits Hinweise für die Existenz dieser Assoziation ergeben. Oft ist die Leitfähigkeit nicht genau dem Gehalt des Zusatzes proportional und von der chemischen Natur des Zusatzes abhängig<sup>1-3</sup>. Auch der Temperaturverlauf der Störleitung zeigt Abweichungen von dem aus einer einfachen Theorie erwarteten Verhalten<sup>1, 4-6</sup>. Weiterhin ergeben sich Anomalitäten bei der Selbstdiffusion von Kationen<sup>7</sup>. Einen direkten Hinweis auf die Existenz dieser Komplexe haben Messungen der dielektrischen Verluste<sup>8</sup> und der paramagnetischen Spin-Resonanz ergeben<sup>9</sup>.

Es soll in dieser Arbeit zunächst am Beispiel der elektrischen Ionenleitung gezeigt werden, daß Versuche an sehr reinen Kristallen zu wesentlich erweiterten Kenntnissen der Eigenschaften von Ionenkristallen führen können.

## § 2. Ionenleitung

Wir nehmen im folgenden an, daß die Störleitung der Alkalihalogenuide im wesentlichen durch zweiwertige, in das Kationengitter eingebaute Metallionen (Störstellen) hervorgerufen wird. Diese Metallionen können sich zwar nicht im Gitter bewegen, doch erzeugen sie aus Gründen der Elektroneutralität eine gleiche Anzahl beweglicher Kationenlücken. Diese Lücken sind die Ladungsträger für die Störleitung. Nach einer einfachen Theorie<sup>10</sup> ist die Störleitfähigkeit gegeben durch

$$\sigma = x_0 \cdot C \cdot e^{-\varepsilon/kT} \quad (1)$$

$\sigma$  = Spezifische elektrische Leitfähigkeit;

$x_0$  = Gehalt\* an zweiwertigen Metallionen;

$C$  = Konstante;

$\varepsilon$  = Aktivierungsenergie für die Lückenbeweglichkeit;

$k$  = Boltzmann-Konstante;

$T$  = absolute Temperatur.

Eine logarithmische Darstellung der Leitfähigkeit gegen  $1/T$  für verschiedene Gehalte  $x_0$  sollte nach Gl. (1) parallele Geraden ergeben. Ihre

$$\text{* Gehalt eines Stoffes } A \text{ im Stoff } B = \frac{\text{Anzahl der Moleküle } A}{\text{Anzahl der Moleküle } A \text{ und } B}.$$

<sup>1</sup> KELTING, H., u. H. WITT: Z. Physik **126**, 697 (1949).

<sup>2</sup> WAGNER, C., and P. HANTELMAH: J. Chem. Phys. **18**, 72 (1950).

<sup>3</sup> ETZEL, H. W., and R. MAURER: J. Chem. Phys. **18**, 1003 (1950).

<sup>4</sup> LEHFELDT, W.: Z. Physik **85**, 717 (1933).

<sup>5</sup> HAVEN, Y.: Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids held at Bristol in July 1954, p. 261.

<sup>6</sup> Ergebnisse neuerer, zum Teil unveröffentlichter Arbeiten siehe: SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).

<sup>7</sup> MAPOTHER, D., N. CROOKS and R. MAURER: J. Chem. Phys. **18**, 1231 (1950).

<sup>8</sup> BRECKENRIDGE, R. G.: J. Chem. Phys. **18**, 913 (1950).

<sup>9</sup> WATKINS, G. D.: Phys. Rev. **113**, 79 (1959).

<sup>10</sup> MOTT, N., and R. GURNEY: „Electronic Processes in Ionic Crystals“, London 1940, Chapter II.



Steigung ist durch die Aktivierungsenergie  $\varepsilon$  bestimmt. Ferner sollte die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur nur vom Gehalt, nicht aber von der chemischen Natur der zweiwertigen Zusätze abhängen. Nach Gl. (1) ist es möglich, durch Vergleich der Leitfähigkeiten zweier Kristalle das Verhältnis ihrer Gehalte an zweiwertigen Zusätzen zu bestimmen.

### § 3. Zonenschmelzverfahren

Die Herstellung von Alkalihalogenid-Einkristallen geschieht im allgemeinen durch fortschreitende Kristallisation aus der Schmelze (Verfahren von KYROPOULOS<sup>11</sup>, BRIDGMAN<sup>12</sup> und STOCKBARGER<sup>13</sup>). Bereits bei diesen „Restschmelzverfahren“ erfolgt eine Reinigung des Materials. Die Reinigungswirkung ist vor allem durch den Verteilungskoeffizienten  $k$  bestimmt. Er ist definiert durch das Verhältnis der Verunreinigungskonzentrationen beiderseits der Phasengrenze fest/flüssig. Fig. 1 zeigt eine berechnete Verteilung der Verunreinigungen in einem solchen nach dem Restschmelzverfahren gezogenen Kristall.

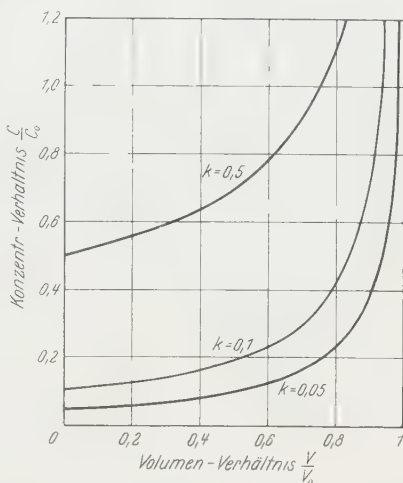


Fig. 1. Verteilung der Beimengungen mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten  $k$  beim Restschmelzverfahren.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\text{Konzentration im Kristall}}{\text{Anfangskonzentration in der Schmelze}};$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\text{Erstarrtes Kristallvolumen}}{\text{Anfangsvolumen der Schmelze}}$$

Durch wiederholtes Einsmelzen und Kristallisieren der sauberen Anfangsstücke kann man zu merklich reineren Kristallen gelangen. Eine wesentliche verfahrenstechnische Verbesserung stellt das von PFANN<sup>14, 15</sup> angegebene Zonenschmelzverfahren dar. Es ist bisher mit großem Erfolg zur Reinigung von Metallen und vor allem von Halbleitern angewandt worden. Bei diesem Verfahren wird nur eine schmale Zone der Substanz aufgeschmolzen und wiederholt in gleicher Richtung durch das Materialgeführt. Fig. 2 zeigt die berechnete Verteilung der Verunreinigungen längs eines Stabes nach einer verschiedenen Anzahl von Zonendurchgängen. Diese Darstellung läßt im Vergleich zu Fig. 1

<sup>11</sup> KYROPOULOS, S.: Z. anorg. allg. Chem. **154**, 308 (1926). Endgültige Ausführungsform bei K. KORTH: Z. Physik **84**, 677 (1933).

<sup>12</sup> BRIDGMAN, P. W.: Proc. Amer. Acad. **60**, 303 (1925).

<sup>13</sup> STOCKBARGER, D. C.: Rev. Sci. Instrum. **7**, 133 (1936).

<sup>14</sup> PFANN, W. G.: J. Metals **4**, 747 (1952).

<sup>15</sup> PFANN, W. G.: „Zone Melting“, New York 1958.

erkennen, daß sich bei einem einzelnen Zonendurchgang die Reinigungswirkung auf einen viel kleineren Bereich des Stabes erstreckt als dies beim Restschmelzverfahren der Fall ist. Erst nach mehrmaligem Zonendurchgang erhält man ein längeres gereinigtes Anfangsstück.

Die in Fig. 2 dargestellten Kurven konvergieren zu einer Endverteilung  $E$ . Sie hat die Form einer Geraden. Die Steigung dieser Geraden hängt nur vom Verteilungskoeffizienten  $k$  ab. Sie nimmt mit abnehmenden Werten von  $k$  zu. Die Lage der Geraden hängt außer vom Verteilungskoeffizienten  $k$  auch noch vom Verhältnis  $L/d = \text{Länge des Stabes/Zonenbreite}$  ab. Bei Vergrößerung dieses Verhältnisses  $L/d$  verschiebt sich die Gerade  $E$  zu kleineren Werten des Konzentrationsverhältnisses  $c/c_0$ . Die Gleichung für die Endverteilung lautet:

$$\frac{c}{c_0} = \alpha \cdot e^{\beta(x/d)} \quad (2)$$

mit

$$\alpha = \frac{(L/d) \cdot \beta}{e^{(L/d) \cdot \beta} - 1} \quad (3)$$

und

$$k = \frac{\beta}{e^{\beta} - 1} \quad (4)$$

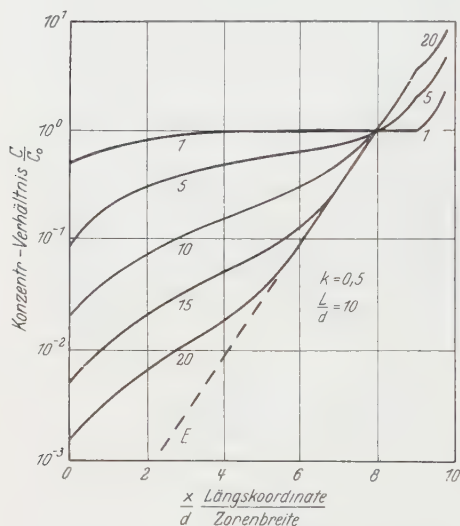


Fig. 2. Verteilung einer Beimengung mit einem Verteilungskoeffizienten  $k=0,5$  beim Zonenschmelzverfahren. Die Kurven 1 bis 20 zeigen die Verteilung der Beimengung nach dem 1. bis 20. Durchgang der Schmelzzone.  $E$  Endverteilung nach Gl. (2); Stablänge  $L$  gleich zehnfache Zonenbreite  $d$  (nach PFANN<sup>15</sup>)

$L$  = Gesamtlänge des Stabes;

$d$  = Zonenbreite;

$x$  = Längskoordinate des Stabes;

$c_0$  = Ausgangskonzentration der Verunreinigung für alle Stellen  $x$  des Stabes;

$c$  = Endkonzentration der Verunreinigung an der Stelle  $x$  des Stabes.

## § 4. Experimentelles

a) *Zonenschmelzen.* Fig. 3 zeigt eine experimentelle Anordnung zum senkrechten Zonenschmelzen von Alkalihalogeniden. Der Kristall 2 befindet sich in einem Quarzrohr 3. Es ist an zwei (nicht eingezeichneten) Nocken in ein Quarzrohr 1 eingehängt. Dieses Quarzrohr ist mit Stickstoff als Schutzgas (etwa 50 Torr) gefüllt, um das Verdampfen der Schmelze zu behindern. Der Glühkörper 6 schmilzt eine 1 cm breite Zone auf. Er besteht aus rechteckig gewalztem, hochkant gewickelten Megapyr-Draht. Dadurch ist es möglich, in die flüssige Zone hineinzusehen. Um Wärmeverluste durch vorbeistreichende Luft zu vermindern,

ist die Glühspirale durch einen Quarzzylinder 7 und zwei Thermosilplatten 8 abgeschildert.

Das Quarzrohr 1 wird langsam mit einer Geschwindigkeit von 0,3 mm/min durch die Glühspirale gesenkt. Dabei wandert die flüssige Zone von unten nach oben durch den Kristall. Ist sie am oberen Ende angelangt, so wird das Quarzrohr innerhalb von 2 sec automatisch wieder nach oben gezogen, und der Vorgang beginnt von neuem.

Beim Aufschmelzen des unteren Kristallendes muß wegen des größeren spezifischen Volumens der Schmelze der ganze darüber befindliche Kristall ein kleines Stück nach oben geschoben werden. Dies läßt sich nur dann ohne Zerplatzen des Quarzrohres erreichen, wenn der ganze Kristall auf einer Temperatur größer als  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  unter dem Schmelzpunkt gehalten wird. Hierzu dienen die beiden Öfen 4 und 5. Sie sind innen mit Chromnickelrohren von 3 mm Wandstärke ausgekleidet, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen. Die ganze Anordnung ist oben und unten mit Kunststoffplatten 9 und 10 isoliert.

Das den Kristall enthaltende Quarzrohr 3 besteht aus glatt gezogenem Material. Beim Schmelzen von analysenreinem KBr in einem Quarzrohr zeigt sich, daß der Quarz durch die Schmelze und den darüber befindlichen Dampf stark angegriffen wird. Nach dem Erstarren der Schmelze haftet der Kristall fest an der Wandung und zerspringt daher beim Abkühlen in viele kleine Stücke. Diese Schwierigkeit läßt sich aber vermeiden, indem man das KBr vorher in einer Bromatmosphäre aufschmilzt und es anschließend nicht wieder in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erhitzt. Aus diesem Grund muß der als Schutzgas verwendete Stickstoff möglichst frei von Sauerstoff sein. In unserem Fall beträgt der  $\text{O}_2$ -Gehalt weniger als 0,02%.

Der Grund für das Kleben der Kristalle liegt in dem spurenweisen Vorhandensein von Sauerstoffverbindungen im Kristall. Eine allgemeine Deutung des Klebens von Salzschnmelzen an Gefäßwänden auf

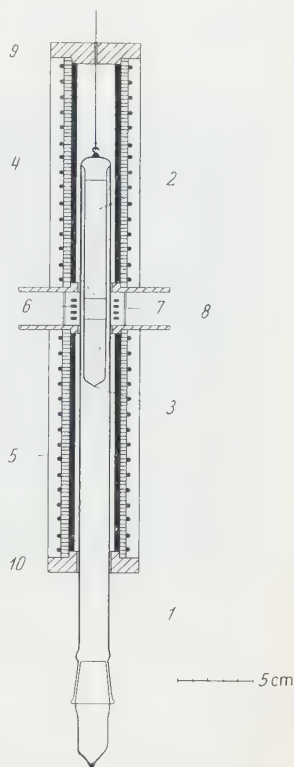


Fig. 3. Querschnitt durch diesen senkrechten Zonenschmelzapparat. 1 Äußeres Quarzrohr; 2 Kristall im Quarzrohr; 3; 4 und 5 Vorwärmöfen; 6 Glühkörper; 7 Quarzzyylinder; 8 Thermosilplatten; 9 und 10 Isoliersteine

Grund eines Austausches von Sauerstoffionen zwischen Schmelze und Gefäßwand ist von H. v. WARTENBERG<sup>16,17</sup> gegeben worden.

Durch die Behandlung mit Brom werden sauerstoffhaltige Verbindungen im Kristall zerstört, z.B.  $K_2O$  nach der Gleichung:



mit negativem Wärmebedarf  $Q$ . Derartige sauerstoffhaltige Verbindungen bilden sich beim Erhitzen oder gar Schmelzen von Alkalihalo-

geniden an Luft, besonders bei den weniger stabilen Jodiden und Bromiden.

Eine durch Aufschmelzen unter Brom von Oxyden befreite Schmelze greift Quarzglas selbst bei Temperaturen bis  $1400^\circ C$  nicht an. Dies soll in Fig. 4 belegt werden. Das rechte Röhrchen ist das Stück einer kleinen Bombe aus Quarzglas, in die analysenreines  $KBr$  unter Hochvakuum eingeschmolzen worden ist. Mittels einer Gebläseflamme wird die ganze Bombe auf etwa  $800^\circ C$  erwärmt. Eine Stelle wird jedoch 2 min lang so stark erhitzt ( $1400^\circ C$ ), daß die Wan-



Fig. 4. Teile von Quarzbomben, in denen  $KBr$  stark erhitzt worden ist ( $1400^\circ C$ ). Rechts: Analysenreines  $KBr$ . Links: Analysenreines  $KBr$ , das vorher unter Brom aufgeschmolzen worden ist

dung einfällt. Diese Stelle ist von innen stark angegriffen. Das linke Röhrchen zeigt das Ergebnis des gleichen Versuches, nur ist das  $KBr$  hier mit Brom behandelt worden. Die ebenfalls bis zum Erweichungspunkt des Quarzes erhitze Stelle zeigt nicht die Spur einer Trübung.

Beim Zonenreinigen von  $KCl$  ist ein vorheriges Aufschmelzen unter Halogen nicht erforderlich. Es genügt, das analysenreine Material bei steigender Temperatur bis in Schmelzpunktnähe einige Stunden im Vakuum zu trocknen.

Neben der senkrechten Zonenschmelzapparatur ist auch eine waagerechte Anordnung mit Graphitschiffchen als Tiegelmateriale verwendet worden, Fig. 5. Beim Zonenschmelzen in Graphit ist ebenfalls der Sauerstoff weitgehend zu vermeiden, um ein Ankleben des Kristalls an der Tiegelwand zu verhindern. Das Kristallmaterial muß auch hier

<sup>16</sup> WARTENBERG, H. v.: Z. anorg. allg. Chem. **273**, 257 (1953).

<sup>17</sup> WARTENBERG, H. v.: Z. angew. Chem. **69**, 258 (1957).

in der beschriebenen Weise vorbehandelt werden. Die verbleibenden Adhäsionskräfte sind jedoch wesentlich kleiner als in Quarzglas. Sie nehmen bei den verschiedenen Alkalihalogeniden mit dem jeweiligen Anionenradius ab<sup>17</sup>.

Wegen der kleineren Adhäsionskräfte ist — im Gegensatz zum Zonenschmelzen in Quarz — ein Vorwärmen des Kristalls nicht erforderlich. Dennoch enthält die Anordnung zwei Vorwärmöfen  $V_1$  und  $V_2$ , um den eigentlichen Zonenschmelzofen  $Z$  zu unterstützen. Ihre

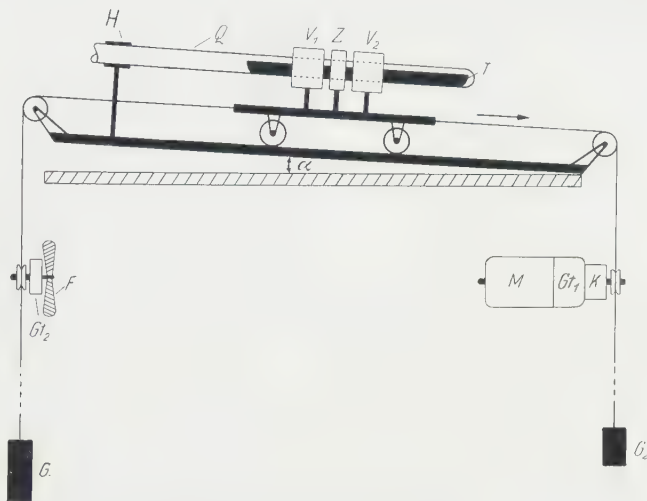


Fig. 5. Schematische Darstellung der waagerechten Zonenschmelzapparatur.  $T$  Graphittiegel (Länge 20 cm);  $Q$  Quarzrohr;  $H$  Halterung;  $Z$  Zonenofen (Breite 2 cm);  $V_1$  und  $V_2$  Vorwärmöfen (Breite 4 cm);  $G_1$  und  $G_2$  Gewichte;  $M$  Elektromotor;  $Gt_1$  und  $Gt_2$  Getriebe;  $K$  Elektromagnetische Kupplung;  $F$  Flügelrad zur Dämpfung der Rücklaufbewegung

Temperatur kann aber niedrig gehalten werden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Reinigungswirkung im Falle des KCl durch die geringere Vorwärmtemperatur wesentlich verbessert wird.

Die Ofenanordnung  $V_1$ ,  $Z$ ,  $V_2$  wird mit einer Geschwindigkeit von 0,9 mm/min in Pfeilrichtung über das Quarzrohr  $Q$  gezogen. Die Schrägstellung der Anordnung dient zum Ausgleich des Materialtransports entgegen der Bewegungsrichtung der Schmelzzone\*.

Die in den Graphitschiffchen zonengereinigten KBr- und KCl-Stäbe haben einen annähernd quadratischen Querschnitt von  $11 \cdot 11 \text{ mm}^2$  und eine Länge bis zu 15 cm. Sie bestehen aus einkristallinen Bereichen, die zum Teil 2 cm lang sind. Beim senkrechten Zonenschmelzen von KBr in Quarzrohren entstehen zylindrische Stäbe von 0,8 mm  $\varnothing$  und maximal 10 cm Länge. Auch hier erhält man bis zu 2 cm lange Einkristalle.

\* Siehe z. B. PFANN<sup>15</sup>.



b) *Messung der elektrischen Leitfähigkeit.* Die Leitfähigkeit wird an Einkristallen von 1 bis 5 mm Kantenlänge durch Strom-Spannungsmessungen ermittelt. Hierzu dient die in Fig. 6 gezeigte Anordnung.  $E$  ist ein Schwingkondensator-Elektrometer. Auf der Trolitulplatte  $T$  ist ein Schutzring  $R$  aus Graphitleitlack angebracht. Er dient zur Ableitung von Kriechströmen. Der Meßkristall ist zwischen zwei Chrom-nickelelektroden eingespannt. Die Auflageflächen der Kristalle sind mit Kolloidgraphit-Leitlack versehen. Dadurch wird ein gleichmäßiger elektrischer Kontakt erzielt. Der Kristall befindet sich im Innern eines

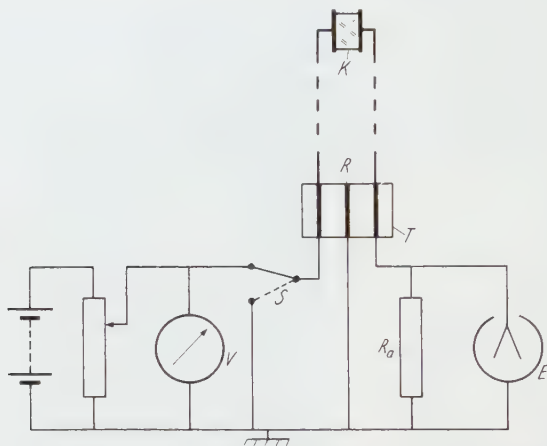


Fig. 6. Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit.  $K$  Kristall;  $T$  Trolitulplatte;  $R$  Schutzring;  $S$  Umschalter;  $R_a$  Ableitwiderstand;  $E$  Schwingkondensator-Elektrometer

elektrischen Röhrenofens, dessen Temperatur zwischen 50 und 800° C auf 1% genau reguliert werden kann.

Bei der Durchführung der Messung müssen je nach Größe der Leitfähigkeit und Temperatur verschiedene Störeffekte beachtet werden. Sie können eine beträchtliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz hervorrufen. Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes muß man darauf achten, daß der Strom nur kurz eingeschaltet wird. Sonst können die entstehenden Elektrolyseprodukte den elektrischen Kontakt zwischen Elektrode und Kristall beeinflussen. Auch der Einsatz von Elektronenleitung ist möglich. Experimentell zeigt sich, daß diese Störungen gering sind, wenn die Ladungsmenge für eine Messung  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  As nicht übersteigt.

Im Bereich kleiner Temperaturen und Leitfähigkeiten treten Polarisierungseffekte auf. Sie bewirken, daß der elektrische Strom zu Beginn stark abnimmt und dann langsam in einen Dauerwert  $I_\infty$  übergeht. Der Grund hierfür ist eine sich aufbauende Gegenspannung, die Polarisationsspannung. Diese Erscheinung ist Gegenstand zahlreicher Unter-

suchungen gewesen<sup>18-20</sup>. Gelingt es, den Wert  $I_0$  des Stromes im ersten Augenblick nach Anlegen einer Spannung  $U$  zu bestimmen, so ist die Leitfähigkeit des Kristalls durch das Verhältnis  $G = I_0/U$  gegeben. Im allgemeinen bereitet die Messung von  $I_0$  wegen des schnellen Absinkens des Stromes große Schwierigkeiten, besonders bei kleinen Strömen.

Ein Teil der Polarisationserscheinungen läßt sich vermeiden, indem man an Stelle von eingeschmolzenen oder aufgebrannten Platinelektroden poröse Kolloid-Graphit-Elektroden verwendet. Dadurch läßt sich die Leitfähigkeit analysenreiner Kristalle bis herab zu  $50^\circ \text{C}$  messen. Dagegen macht sich bei den reineren, durch Zonenschmelzen hergestellten Kristallen die Polarisation wieder störend bemerkbar. Auf folgende Weise ist es aber trotzdem möglich, die „wahre“ Leitfähigkeit der Kristalle zu ermitteln:

Wie JOFFE<sup>18,19</sup> gezeigt hat, kann man aus einer Strom-Spannungs-Charakteristik sowohl die „wahre“ Leitfähigkeit als auch die Polarisationsspannung bestimmen. Fig. 7 zeigt ein Beispiel dazu. Für die rechte Gerade gilt die Gleichung:

$$I = G \cdot (U - P) \quad (6)$$

$U$  = angelegte Spannung;  $P$  = Polarisationsspannung;

$G$  = „wahre“ Leitfähigkeit.

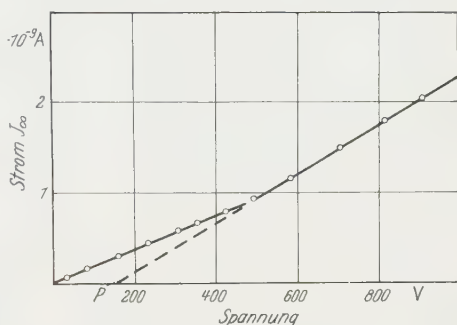


Fig. 7. Strom-Spannungs-Charakteristik. Dauerstrom  $I_\infty$  als Funktion der angelegten Spannung

Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich die „wahre“ Leitfähigkeit  $G$  des Kristalls. Der Abszissenwert  $P$  ist die Polarisationsspannung. Für kleinere Spannungen  $U$  ergibt sich ebenfalls eine Gerade. Aus ihrer Steigung lassen sich zur Zeit jedoch keine Schlüsse ziehen.

Wie das Beispiel Fig. 7 zeigt, sind zur Bestimmung der Leitfähigkeit aus einer Strom-Spannungs-Charakteristik relativ hohe Spannungen erforderlich. Dadurch wird die Anwendung dieses Verfahrens begrenzt, denn die Polarisationsspannung nimmt mit abnehmender Temperatur und Leitfähigkeit stark zu.

<sup>18</sup> JOFFE, A., u. C.W. RÖNTGEN: Ann. Phys. **72**, 461 (1923).

<sup>19</sup> JOFFE, A.: The Physics of Crystals, p. 67. New York 1928.

<sup>20</sup> SMEKAL, A.: Z. Physik **56**, 579 (1929).

## § 5. Ergebnisse

Fig. 8 zeigt das Ergebnis der Messungen an KCl. Die obere punktierte Linie deutet die Störleitung eines Kristalles an, der nach dem Verfahren von KYROPOULOS aus analysenreinem Material hergestellt worden ist. In einer früheren Arbeit hat KERKHOFF<sup>21</sup> gezeigt, daß man durch Umkristallisieren des analysenreinen Materials nach diesem Ver-

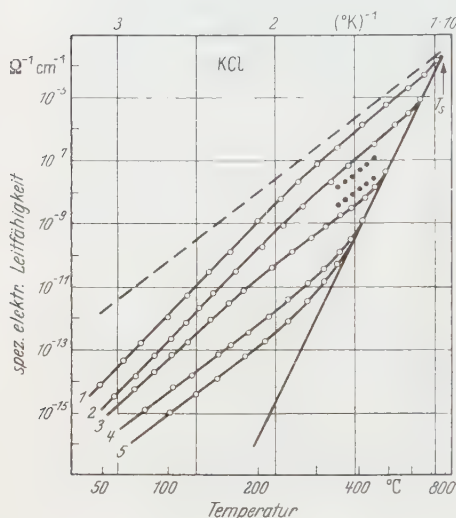


Fig. 8

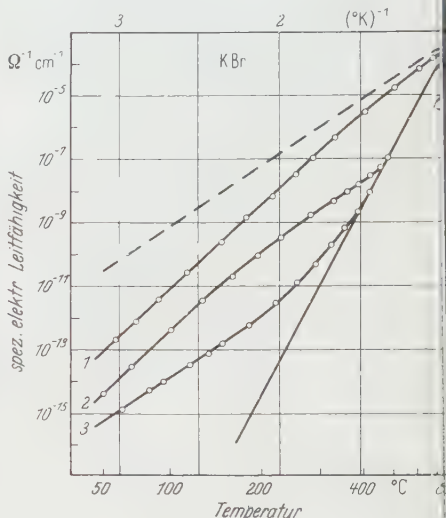


Fig. 9

Fig. 8. Spezifische elektrische Ionenleitfähigkeit von KCl-Kristallen verschiedener Reinheit. 1 Analysenreines Material mit  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz (Gehalt:  $0,5 \cdot 10^{-4}$ ). 2 Analysenreines Material mit  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz. Obere punktierte Linie: Analysenreines Material ohne Zusatz. Untere punktierte Linie: Analysenreines Material mehrfach nach KYROPOULOS umkristallisiert. 3 Analysenreines Material 10mal zonengereinigt. 4 Analysenreines Material 20mal zonengereinigt. 5 Material der Qualität 4 nochmals 20mal zonengereinigt. Die gestrichelte Gerade hat die gleiche Steigung wie die Gerade 4 und 5

Fig. 9. Spezifische elektrische Ionenleitfähigkeit von KBr-Kristallen verschiedener Reinheit. 1 Analysenreines Material mit  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz (Gehalt  $\sim 10^{-4}$ ). 2 Analysenreines Material ohne Zusatz. 3 Analysenreines Material 20mal zonengereinigt. Die gestrichelte Gerade hat die gleiche Steigung wie die Gerade 3

fahren merklich reinere Kristalle erhalten kann (untere punktierte Linie). Eine wesentlich größere Reinigungswirkung läßt sich jedoch durch Zonenschmelzen erzielen. Die Kurven 3 und 4 geben den Störleitungsverlauf von 10- und 20mal zonengereinigten Kristallen wieder. Durch 20maliges Zonenschmelzen von zusammengesetzten Anfangsstücken der Qualität 4 erhält man ein Material, dessen Leitfähigkeit durch Kurve 5 dargestellt ist. Diese Leitfähigkeit hat sich durch weiteres Zonenschmelzen nicht mehr verringern lassen.

Im Gegensatz hierzu zeigen die oberen Kurven 1 und 2 die Störleitung von  $\text{CaCl}_2$ -haltigen Kristallen. Der  $\text{Ca}^{++}$ -Gehalt von Nr. 1 beträgt  $0,5 \cdot 10^{-4}$  (vgl. § 6b).

<sup>21</sup> KERKHOFF, F.: Z. Physik **130**, 449 (1951).

Ähnliche Ergebnisse zeigen die Messungen an KBr. Sie sind in Fig. 9 dargestellt. Kurve 1 entspricht wieder einem Kristall mit  $\text{Ca}^{++}$ -Zusatz. Kurve 2 ist die Störleitung eines analysenreinen, nach dem Verfahren von KYROPOULOS hergestellten Kristalls. Nach 20maligem Zonenschmelzen von analysenreinem Material erhält man einen Kristall, dessen Störleitung Kurve 3 wiedergibt. Auch diese Störleitung hat sich durch weiteres Zonenschmelzen nicht mehr verringern lassen.

Außer der Reinigungswirkung des Zonenschmelzens zeigen die Messungen noch ein weiteres wichtiges Ergebnis: Nach der einfachen Theorie sollte die Störleitung verschieden reiner Kristalle aus einander parallelen Geraden bestehen. Die Messungen zeigen jedoch, daß dies keineswegs der Fall ist. Infolge dieser Abweichungen vom idealen Verhalten ist es nicht ohne weiteres möglich, den Störstellengehalt durch Vergleich der Leitfähigkeiten nach Gl. (4) zu bestimmen. Diese Abweichungen sollen im folgenden näher behandelt werden. Im Anschluß daran werden wir in § 6b die Ergebnisse der Zonenreinigung genauer diskutieren.

## § 6. Diskussion

a) *Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.* Die in Fig. 8 und 9 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß sich die Form der Störleitungskurven mit der Reinheit der Kristalle stark ändert. Die bisher veröffentlichten Messungen der elektrischen Störleitung lassen diese Abweichungen schon erkennen<sup>1, 4-6</sup>. Dabei ist die Leitfähigkeit jedoch nur in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich bis herab zu  $\sim 200^\circ \text{C}$  gemessen worden. Vor allem ist aber auch der Konzentrationsbereich für die Zusätze durch die Reinheit der bisher verfügbaren Kristalle begrenzt gewesen. Durch Verwendung von zonengereinigten Kristallen ist es nun möglich, die Leitfähigkeit auch bei viel kleinerem Störstellengehalt zu messen.

Wir wollen im folgenden zeigen, daß sich unsere Ergebnisse recht gut durch die Annahme einer temperaturabhängigen Assoziation von Kationenlücken mit zweiwertigen Störstellen beschreiben lassen. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle in den Fig. 8 und 9 gezeigten Störleitungskurven durch zweiwertige Verunreinigungen bedingt sind.

Eine zweiwertige Störstelle im Kationengitter hat gegenüber ihrer Umgebung eine positive Ladung. Desgleichen wirkt eine Kationenlücke negativ geladen, da ihr eine positive Ladung fehlt. Eine zweiwertige Störstelle vermag daher eine Kationenlücke durch Coulombsche Anziehung in ihrer Nähe zu binden. Die Lücke trägt dann nicht mehr zur elektrischen Leitfähigkeit bei, Störstelle und Lücke bilden zusammen einen neutralen Komplex. Dabei sind verschiedene Arten der Bindung möglich: Der Komplex befindet sich im Grundzustand, wenn sich die

Lücke in der nächsten Umgebung der Störstelle angelagert hat, Fig. 10a. Da die Störstelle 12 nächste Nachbarn gleichen Vorzeichens hat, kann auch die Anlagerung in 12 energetisch gleichwertigen Positionen erfolgen. Fig. 10b deutet dagegen einen Komplex im ersten angeregten Zustand an. Hier bestehen für die Anlagerung sechs gleichwertige Plätze.

Die Bindungsenergie dieser Komplexe ist in einigen Fällen berechnet worden. So ergibt sich für  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{Cd}^{++}$ -Komplexe in KCl nach BASSANI und FUMI<sup>22</sup> ein Wert von 0,32 eV für den Grundzustand. REITZ und GAMMEL<sup>23</sup> geben für  $\text{Cd}^{++}$ -Komplexe den etwas höheren

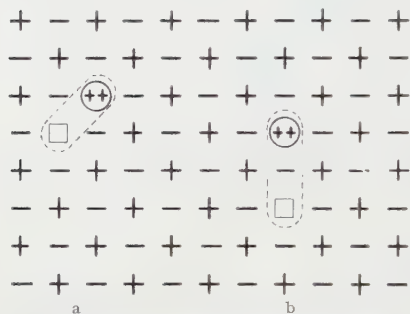
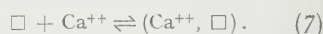


Fig. 10a u. b. Schematische Darstellung einer Netzebene eines Alkalihalogenid-Kristalls. Die Störstelle a) zeigt die Komplexbildung zwischen einer Kationenlücke und einem zweiwertigen Zusatzion im Grundzustand, die Störstelle b) den gleichen Komplex im ersten angeregten Zustand

Wert von 0,44 eV an. TOSI und AIROLDI<sup>24</sup> berechnen für  $\text{Sr}^{++}$ -Komplexe in KCl 0,39 eV für den Grundzustand und 0,49 eV für den ersten angeregten Zustand.

Bei höheren Temperaturen dissoziieren die Komplexe wieder. Wir können Assoziation und Dissoziation der Komplexe durch eine Reaktionsgleichung darstellen. Lagert sich z. B. eine Kationenlücke an ein Calciumion  $\text{Ca}^{++}$  an, so gilt:



Wir wollen nun den Einfluß der Komplexbildung auf die Leit-

fähigkeit genauer untersuchen. Dazu ist es zweckmäßig, den Dissoziationsgrad  $y$  der Komplexe einzuführen. Er ist definiert durch das Verhältnis:

$$y = x/x_0 \quad (8)$$

$x$  = Gehalt an freien Lücken im Kristall;

$x_0$  = Gehalt des zweiwertigen Zusatzes = Summe der Gehalte an freien und assoziierten Lücken im Kristall.

Gl. (1) nimmt dann die Form an:

$$\sigma = C \cdot y \cdot x_0 \cdot e^{-\varepsilon/kT}. \quad (9)$$

In der einfachen Theorie hat  $y$  den Wert 1. Ist  $y$  als Funktion der Temperatur und des Störstellengehaltes  $x_0$  bekannt, so läßt sich der Verlauf der Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Assoziation ermitteln.

<sup>22</sup> BASSANI, F., u. F. G. FUMI: Nuov. Cim. **11**, 274 (1954).

<sup>23</sup> REITZ, J. R., and J. L. GAMMEL: Journ. Chem. Phys. **19**, 894 (1951).

<sup>24</sup> TOSI, M. P., u. G. AIROLDI: Nuovo Cim. **8**, 584 (1958).



Der Dissoziationsgrad  $\gamma$  der Komplexe läßt sich leicht berechnen. Wenden wir auf die Reaktionsgleichung (7) das Massenwirkungsgesetz an, so erhalten wir unter Berücksichtigung der verschiedenen Energiezustände der Komplexe den Ausdruck<sup>25</sup>:

$$\frac{1-\gamma}{\gamma^2} = x_0 (\xi_0 \cdot e^{E_0/kT} + \xi_1 e^{E_1/kT}) \quad (10)$$

(Ostwaldsches Verdünnungsgesetz für binäre Elektrolyte)

$x_0$  = Gehalt des zweiwertigen Zusatzes;

$\gamma = x/x_0$  = Dissoziationsgrad nach Gl. (8);

$E_0$  = Bindungsenergie im Grundzustand;

$E_1$  = Bindungsenergie im ersten angeregten Zustand;

$\xi_0 = 12$ ;

$\xi_1 = 6$ .

Die Konstanten  $\xi_0$  und  $\xi_1$  sind durch die Zahl der energetisch gleichwertigen Positionen der Komplexe im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand gegeben.

In dem von uns betrachteten Temperaturintervall (50 bis 500° C) kann Gl. (10) hinreichend genau durch den Ausdruck:

$$\frac{1-\gamma}{\gamma^2} = x_0 \cdot \xi \cdot e^{E/kT} \quad (11)$$

ersetzt werden.  $E$  ist die größte Bindungsenergie,  $\xi$  die dazugehörige Konstante.

In Fig. 11 ist der Dissoziationsgrad  $\gamma$  als Funktion von  $1/T$  graphisch dargestellt. Bei kleinen Temperaturen und großen Konzentrationen hat  $\gamma$  einen exponentiellen Verlauf:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{x_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\xi}} \cdot e^{-\frac{E}{2kT}}. \quad (12)$$

Bei Vergrößerung von  $x_0$  verschieben sich die Kurven parallel nach rechts.

Mit Hilfe dieser Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades können wir den Störleitungsverlauf für verschiedene Gehalte  $x_0$  des Zusatzes nach Gl. (9) konstruieren. Das Ergebnis ist in Fig. 12 dargestellt. Die gestrichelt eingezeichneten Geraden geringer Steigung ( $\epsilon$ )

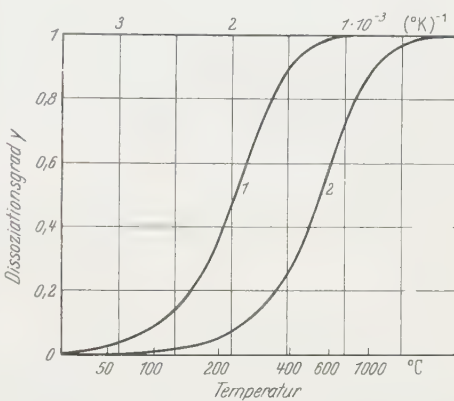


Fig. 11. Dissoziationsgrad  $\gamma$  als Funktion der reziproken Temperatur  $1/T$  nach Gl. (11). Bindungsenergie  $E = 0,52$  eV, Faktor  $\xi = 12$ . Die Kurven 1 und 2 sind für Zusatz-Gehalte  $x_0$  von  $10^{-6}$  und  $10^{-4}$  berechnet

<sup>25</sup> Siehe z. B.: LIDIARD, A. B.: Handbuch der Physik Bd. XX/2, S. 299. 1957.

ergeben sich unter der Annahme vollständiger Dissoziation entsprechend der einfachen Theorie nach Gl. (1). Die Darstellung zeigt, daß sich diese „ideale“ Störleitung erst bei niedrigem Störstellengehalt herausbildet. Da der Dissoziationsgrad bei größeren Zusätzen und kleinen Temperaturen nach Gl. (12) einen exponentiellen Verlauf hat, ist die Leitfähigkeit in unserer logarithmischen Darstellung dort wieder durch

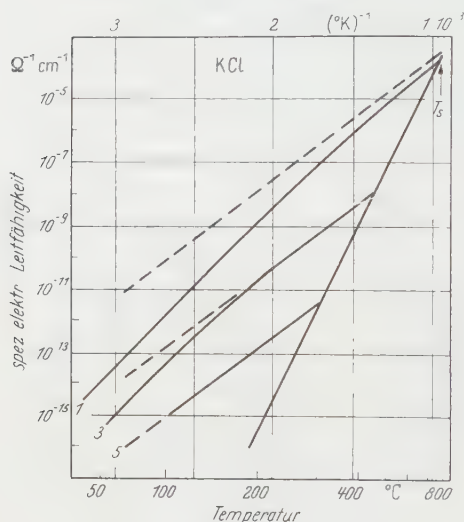


Fig. 12. Berechnete Störleitfähigkeit von KCl mit zweiwertigen Zusätzen unter der Annahme einer Komplexbildung zwischen Kationenlücken und zweiwertigen Zusatzionen nach Gl. (9) und Gl. (11). Für die Bindungsenergie ist ein Wert von  $E = 0,52$  eV, für die Konstante  $\xi$  ein Wert von  $\xi = 0,6$  benutzt worden. Die Kurven 1, 3, 5 gelten für Zusatz-Gehalte  $x_0 = 0,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $0,5 \cdot 10^{-9}$ . Die gestrichelten Geraden gelten für die gleichen Zusatzkonzentrationen, jedoch ohne Berücksichtigung der Assoziation

stellengehalt  $x_0 = 0,5 \cdot 10^{-4}$  gilt (vgl. § 6b), ergibt sich  $x_0 \cdot \xi = 0,3 \cdot 10^{-4}$ . Daraus folgt im Falle des KCl für die Konstante  $\xi$  ein Wert von  $\sim 0,6$ .

Ein direkter Vergleich der gemessenen Werte für die Bindungsenergie mit den berechneten Werten ist nicht möglich, da für  $\text{Ca}^{++}$ -Komplexe keine ausführlichen Berechnungen vorliegen. Nimmt man aber an, daß sich die Bindungsenergie für  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{Sr}^{++}$ -Komplexe nicht wesentlich unterscheiden, so liegt der gemessene Wert von 0,52 eV für die Bindungsenergie in KCl in guter Übereinstimmung mit dem Wert 0,49 eV für  $\text{Sr}^{++}$ -Komplexe, den TOSI und AIROLDI<sup>24</sup> berechnet haben.

Die Konstante  $\xi$  sollte nach Gl. (10) zwischen 6 und 18 liegen. Wir erhalten jedoch mit 0,6 einen erheblich kleineren Wert. Als Erklärung

eine Gerade gegeben, jetzt aber mit einer größeren Steigung (unteres Stück der Kurven 1 und 3). Die Differenz der beiden Steigungen wird durch die halbe Bindungsenergie der Komplexe bestimmt.

Der Verlauf dieser konstruierten Kurven läßt sich mit den gemessenen in Fig. 8 und 9 durch geeignete Wahl der Konstante  $E$  und  $\xi$  recht gut zur Deckung bringen. Aus der Differenz der Steigungen 1 und 5 in Fig. 8 bestimmen wir für  $\text{Ca}^{++}$ -Komplexe in KCl eine Bindungsenergie von  $0,52 \pm 0,04$  eV. In gleicher Weise ergibt sich für  $\text{Ca}^{++}$ -Komplexe in KBr eine Bindungsenergie von  $0,56 \pm 0,04$  eV. Außerdem läßt sich für jede Kurve das Produkt  $x_0 \cdot \xi$  ermitteln. Für Kurve 1 in Fig. 8, die für einen Stör-

dafür kann man anführen, daß in Gl. (11) an Stelle der inneren Bindungsenergie richtiger die freie Energie  $E - T\Delta S$  benutzt werden müßte. Das Glied  $-T\Delta S$  berücksichtigt die Vergrößerung der thermischen Entropie durch die Komplexbildung. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Faktor  $\exp(-\Delta S/k) < 1$  vor der Exponentialfunktion. So ergibt sich ein kleinerer Wert der Konstanten. Eine ähnliche Korrektur ist bei der Berechnung von Fehlstellengleichgewichten erforderlich<sup>10, 26</sup>.

Die Übereinstimmung zeigt, daß die Vorstellung der Komplexbildung geeignet ist, das beobachtete Verhalten der Ionenleitung zu erklären. Daneben lassen sich eine Reihe weiterer Ursachen anführen, die für die Abweichung der Störleitung von der einfachen Theorie ebenfalls eine Rolle spielen können.

Die Abnahme der Lückenkonzentration kann z.B. auch durch eine Ausscheidung des Zusatzes, etwa  $\text{CaCl}_2$ , als selbständige Phase erklärt werden. Diese Ausscheidung erfolgt, wenn bei absinkender Temperatur die Löslichkeit des Zusatzes im Kristall unterschritten wird. Da die Löslichkeit durch den Ausdruck:

$$c = A \cdot e^{-Q/kT} \quad (13)$$

$c$  = Löslichkeit = Sättigungskonzentration;

$Q$  = Lösungswärme;

$A$  = Konstante

gegeben ist, ließe sich damit die exponentielle Abnahme der Lückenkonzentration analog Gl. (12) erklären. Eine solche Ausscheidung des Zusatzes ist jedoch in dem hier betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: Aus den Messungen von PICK und WEBER<sup>27</sup> läßt sich schließen, daß im Falle des KCl mit  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{SrCl}_2$ -Zusätzen bis zu einem Gehalt von  $10^{-4}$  Mischkristallbildung vorliegt. Auch die Untersuchungen anderer Autoren sprechen für dieses Verhalten (AMELINCKX<sup>28</sup>, KELTING und WITT<sup>1</sup>).

Die Abnahme der Lückenkonzentration ließe sich grundsätzlich auch durch eine Anlagerung von Lücken an Versetzungen erklären. BASSANI und THOMSON<sup>29</sup> haben hierfür im Falle des KCl eine Bindungsenergie von 0,4 eV errechnet. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades würde hier jedoch einer anderen Gesetzmäßigkeit als Gl. (11) folgen.

Aus unserer Diskussion können wir selbst bei vorsichtiger Deutung der Ergebnisse folgenden Schluß ziehen: Die an reinen Kristallen

<sup>26</sup> DEKKER, A. J.: Solid State Physics, Englewood Cliffs, N. J. 1959.

<sup>27</sup> PICK, H., u. H. WEBER: Z. Physik **128**, 409 (1950).

<sup>28</sup> AMELINCKX, S., W. VAN DER VORST, R. GEVERS u. W. DEKEYSER: Phil. Mag. **46**, 450 (1955).

<sup>29</sup> BASSANI, F., and R. THOMSON: Phys. Rev. **102**, 1264 (1956).

gemessenen Leitfähigkeitsgeraden stellen sehr wahrscheinlich die Störleitung im Sinne der einfachen Theorie dar. Damit ist es erstmalig möglich, die Aktivierungsenergie  $\varepsilon$  für die Lückenbeweglichkeit eindeutig zu bestimmen. Wir erhalten für KCl:  $0,77 \pm 0,02$  eV und für KBr:  $0,65 \pm 0,02$  eV. Die in der Literatur angegebenen Werte weichen bis zu 15% davon ab. Sie sind an weniger reinen Kristallen gemessen worden, so daß sie durch die Assoziation von Kationenlücken an zweiwertigen Verunreinigungen beeinflusst sind.

b) *Zonenschmelzen*. In § 5 haben wir die Wirkung der Zonenreinigung nur qualitativ beschreiben können. Der Grund hierfür ist, wie bereits erwähnt, die Abweichung der Störleitung vom idealen Verlauf nach Gl. (1).

Nach den Ausführungen des § 6a ist es nun möglich, die gemessenen Kurven auf den Idealfall der einfachen Theorie zu extrapolieren. Man kann zunächst aus dem gegenseitigen Abstand der Geraden das relative Verhältnis der Störstellengehalte ermitteln. Für eine absolute Bestimmung muß man jedoch von der Lage einer geeichten Leitfähigkeitsgeraden ausgehen. Im Falle des KCl, Fig. 8, ist dies die gestrichelte Gerade zu Kurve 1. Der Kristall Nr. 1 ist einer älteren Probe entnommen, für die PICK und WEBER<sup>27</sup> eine quantitative chemische Analyse ausgeführt haben. Sein  $\text{Ca}^{++}$ -Gehalt beträgt  $0,5 \cdot 10^{-4}$ . Die Störleitung dieses Kristalls geht kurz unterhalb des Schmelzpunktes in die Eigenleitung über. Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen von KELLING und WITT<sup>1</sup>, WAGNER und HANTELMANN<sup>2</sup>, sowie ETZEL und MAURER<sup>3</sup> überein. Danach sollte der Gehalt an thermisch gebildeten Lücken am Schmelzpunkt  $\sim 10^{-4}$  betragen.

Durch Vergleich der extrapolierten Geraden ergibt sich für den reinsten KCl-Kristall (Nr. 5) ein Gehalt von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$ . Er ist somit 400mal reiner als das bisher beste Material (untere punktierte Linie). Verglichen mit dem analysenreinen Ausgangsmaterial (obere punktierte Linie) beträgt der Reinigungsfaktor sogar 1000.

Bei KBr ist bisher der Zusammenhang zwischen der Störleitung und dem Gehalt an zweiwertigen Kationen nicht geeicht worden. Man gelangt jedoch zu einer Abschätzung des Störstellengehaltes durch die Annahme, daß auch für KBr der Gehalt an thermisch erzeugten Lücken am Schmelzpunkt von der Größenordnung  $10^{-4}$  ist. So ergibt sich, wie im Falle des KCl, für den reinsten KBr-Kristall, Kurve 3, Fig. 9, ein Störstellengehalt von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$ . Bezogen auf das analysenreine Ausgangsmaterial, Kurve 2, beträgt der optimale Reinigungsfaktor 200.

Um die Wirkung des Zonenschmelzens näher zu untersuchen, ist die Verteilung der Leitfähigkeit längs der zonengereinigten Kristallstäbe für verschiedene Verhältnisse  $L/d$  = Länge des Stabes/Zonenbreite gemessen worden. Fig. 13 zeigt ein Beispiel für einen in Quarz gezogenen

KBr-Kristall. Auch in Graphit zonengeschmolzene Kristalle zeigen diese Leitfähigkeitsverteilung. Ähnlich verhalten sich KCl-Kristalle.

Die gemessene Verteilung der Störstellen kann mit der theoretischen Endverteilung, Gl. (2), verglichen werden. Der exponentielle Verlauf der Leitfähigkeit im rechten Teil der Fig. 13 zeigt die Wirksamkeit der Zonenreinigung in diesem Teil des Kristallstabes. Am linken Stabende ist dieser exponentiellen Verteilung jedoch eine räumlich konstante Verteilung überlagert. Die Lage dieser horizontalen Geraden hat sich vom Verhältnis  $L/d$  unabhängig erwiesen.

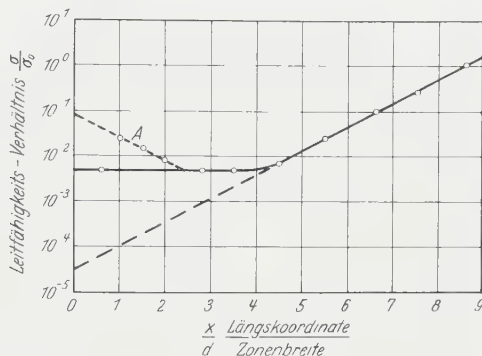


Fig. 13. Verteilung der Leitfähigkeit in einem 20mal zonengereinigten KBr-Stab.

$$\sigma = \frac{\text{spezifische elektrische Leitfähigkeit an der Stelle } x}{\text{spezifische elektrische Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials}}$$

Länge des Stabes: 9,5 cm, Breite der Schmelzzone: 1 cm, Gerade A: Verteilung der Leitfähigkeit, nachdem die Schmelzzone 7 Std lang am Anfang des Stabes gestanden hat

Nach der in Fig. 13 gezeigten Verteilung wird die erzielte Leitfähigkeit durch die horizontale Gerade am Stabanfang begrenzt. Die konstante Verteilung kann von Verunreinigungen herrühren, die von vornherein im Material gewesen sind (mit einem Verteilungskoeffizienten  $k \sim 1$ ). Die Verunreinigungen können aber auch laufend in kleinen Mengen aus dem Tiegelmaterial herausdiffundiert sein.

In der Tat läßt sich ein aus dem Tiegelmaterial stammender Anteil nachweisen. Dazu wird bei 20mal zonengeschmolzenen KBr- und KCl-Stäben die Schmelzzone vor Beginn des letzten Durchgangs 7 Std lang am Anfang stehen gelassen und anschließend wie üblich durch den Kristall geführt. Hierdurch wird die Leitfähigkeit am Anfang des Stabes erhöht. Gerade A in Fig. 13 zeigt wieder ein Beispiel für KBr in Quarz.

Für die Tatsache, daß die Leitfähigkeit der Kristalle durch fortgesetztes Zonenschmelzen nicht unter das in den Fig. 8 und 9 angegebene Maß verringert werden konnte, läßt sich noch eine andere Deutungsmöglichkeit anführen. JOST<sup>30</sup> hat 1935 darauf hingewiesen, daß

<sup>30</sup> JOST, W.: Phys. Z. 36, 757 (1935).



die thermische Lückenkonzentration unterhalb einer genügend kleinen Temperatur eingefroren werden kann. Dadurch entsteht eine „eingefrorene“ Eigenleitungsgerade. Sie hat die gleiche Steigung ( $\varepsilon$ ) wie die ideale Störleitung. Ein derartiger Fall könnte prinzipiell bei den Geraden 5 (KCl) und 3 (KBr) vorliegen. Weitere Anhaltspunkte für diese Auffassung, wie Hysteresis-Erscheinungen beim Übergang Eigen-/Störleitung, können wir unseren Messungen allerdings nicht entnehmen. Nur der bei reinen Kristallen verbreiterte Übergang Eigen-/Störleitung ist auffällig.

Falls die Reinigungswirkung nur durch Verunreinigungen begrenzt wird, die aus dem Tiegelmaterial in die Schmelze diffundieren, so könnte man durch tiegelfreies Zonenschmelzen noch bessere Resultate erzielen. Vorversuche haben jedoch gezeigt, daß sich dieses Verfahren nur bei dünnen Stäben von  $\sim 6$  mm  $\varnothing$  anwenden läßt. Dagegen ist es auch in dickeren Stäben von 10 bis 20 mm  $\varnothing$  möglich, Schmelzzonen stabil zu halten, indem man sie mit einer gleichzeitig als Heizung dienenden Metall- oder Graphitplatte stützt. Weitere Versuche sind zur Zeit im Gange.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. HILSCH, sage ich herzlichen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein lebhaftes Interesse an ihrem Fortschreiten und für seine vielfachen Unterstützungen. Gleichfalls bin ich Herrn Privatdozenten Dr. W. MARTIENSSEN für viele freundliche Ratschläge und mancherlei Hilfe zu Dank verpflichtet.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## **Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in Alkalihalogenidkristallen**

Von  
FRANZ KERKHOFF

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

The optical absorption spectra of KCl, KBr and KJ crystals with small contents of hydroxyl ions and other oxygen complexes are measured before and after irradiation with the unfiltered light from a hydrogen discharge lamp. The measurements are extended over the wavelength-region from 180 to 800 m $\mu$ . At low temperatures hydroxyl ions are photochemically dissociated into oxygen ions and hydrogen atoms at interstitial positions. The hydrogen atoms are identified by paramagnetic spin resonance experiments similar to those of DELBECQ, SMALLER and YUSTER on KCl-KH crystals. The optical properties and the thermal stability of the interstitial hydrogen are discussed and compared with older measurements on KH-doped crystals.

### **§ 1. Einleitung**

Alkalihalogenidkristalle mit sauerstoffhaltigen Zusätzen sind zuerst von HILSCH und POHL<sup>1</sup> untersucht worden. Im Anschluß an ihre Untersuchungen fand v. LÜPKE<sup>2</sup>, daß in Kristallen mit Zusätzen von KOH, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Einstrahlung von Licht in die Sauerstoffkomplexbande bei Zimmertemperatur Farbzentren erzeugt werden. ROLFE<sup>3</sup> hat neuerdings KOH-haltige Kristalle bei tiefen Temperaturen bestrahlt und gezeigt, daß das photochemische Verhalten hydroxylhaltiger Kristalle dem von hydridhaltigen Kristallen ähnlich ist. HILSCH und POHL<sup>4</sup> haben gefunden, daß die hydridhaltigen Kristalle vorzüglich geeignete Modellsubstanzen für die Untersuchung photochemischer Reaktionen sind.

In der vorliegenden Arbeit wird der Ablauf der photochemischen Reaktionen in Kristallen mit sauerstoffhaltigen Komplexen im einzelnen untersucht. Dazu werden Messungen der optischen Absorption und der paramagnetischen Resonanz ausgeführt. Die Deutung schließt sich eng an die von DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup> gegebene Erklärung der Vorgänge in hydridhaltigen Kristallen an.

<sup>1</sup> HILSCH, R., u. R.W. POHL: Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. (N. F.) **1**, 107 (1934).

<sup>2</sup> LÜPKE, A. D. v.: Ann. Phys., Lpz. (5) **21**, 1 (1934).

<sup>3</sup> ROLFE, J.: Phys. Rev. Lett. **1**, 56 (1958).

<sup>4</sup> HILSCH, R., u. R.W. POHL: Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. (N. F.) **2**, 139 (1936).

<sup>5</sup> DELBECQ, C. J., B. SMALLER u. P.H. YUSTER: Phys. Rev. **104**, 599 (1956).

## § 2. Experimentelle Einzelheiten

Die Untersuchungen wurden an Einkristallen von KCl, KBr und KJ ausgeführt, die an Luft aus der Schmelze gezogen wurden. Der jeweilige Gehalt der Schmelze an sauerstoffhaltigen Zusätzen betrug etwa 0,4 Mol-%. Zur Bestrahlung der Kristalle wurden wassergekühlte Wasserstofflampen der Firma Kern & Sprenger, Göttingen benutzt. Die optischen Messungen wurden ausgeführt mit einem Zeiss-Monochromator (Meßbereich 210 bis 1000  $m\mu$ ) und einem im hiesigen Institut gebauten registrierenden UV-Monochromator (Meßbereich 180 bis 300  $m\mu$ ). Die Kristalle befanden sich während der Messung und Bestrahlung in einem Kühltopf ähnlicher Bauart, wie er von KAISER<sup>6</sup> beschrieben wurde. Alle optischen Messungen wurden gegen einen Vergleichskristall ausgeführt.

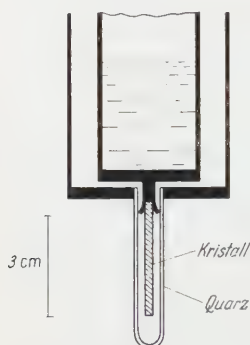


Fig. 1. Schnitt durch den unteren Teil des Kühltopfes für paramagnetische Spin-Resonanzmessungen. Die Anordnung gestattet es, den auf tiefe Temperatur abgekühlten Kristall mit ultravioletttem Licht zu bestrahlen und für die Resonanzmessung in einen Hohlraumresonator einzubringen. Der Resonator enthält eine entsprechende Bohrung

Für die Messungen der paramagnetischen Resonanz wurde eine VARIAN-Apparatur benutzt, die im 3 cm-Gebiet arbeitet. Während der Bestrahlung und Messung befanden sich die Kristalle in dem in Fig. 1 gezeigten Kühltopf. Die Abmessungen der Kristalle waren etwa  $2 \times 2 \times 30$  mm. Der Wärmeübergang zum Kristall wurde durch Kupferklammern und General-Electric-Kitt 703-1 hergestellt. Während der Bestrahlung war der Kühltopf mit der Vakuumpumpe verbunden, für die Spinresonanzmessung wurde er von der Vakuumanlage getrennt. Zur Absorption eventueller Restgase befand sich im oberen Teil des Topfes Aktivkohle bei tiefer Temperatur. Zur

Orientierung der Meßkristalle im Magnetfeld konnte der innere Teil des Kühltopfes mit Hilfe eines gefetteten Schliffes gegen den Außenteil gedreht werden.

Das Quarzröhrchen des Kühltopfes zeigte im ganzen Meßbereich keine paramagnetische Resonanzabsorption.

## § 3. Meßergebnisse an hydroxylhaltigen Kristallen

a) **Optische Messungen.** Die Fig. 2 und 3 zeigen in den Teilbildern a die Absorption eines KCl- und KBr-Kristalls mit KOH-Zusatz bei 78° K. Bei abnehmender Temperatur erfolgt eine geringe Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen. Dies ist am Beispiel des KCl+KOH in Fig. 4 dargestellt. Gleiche Banden erhält man bei

<sup>6</sup> KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

Zusatz von  $K_2CO_3$ ,  $K_2O_2$  und KCN zur Schmelze, wie v. LÜPKE<sup>2</sup> gezeigt hat. Nach ETZEL und PATTERSON<sup>7</sup> ergeben alle diese Zusätze im Ultraroten die für das  $OH^-$ -Radikal typische Absorption. Daraus ist zu schließen, daß sich bei der hohen Schmelztemperatur aus diesen Zusätzen infolge Zersetzung KOH bildet. Bei  $K_2CO_3$ - und KCN-Zusatz sind jedoch außer der gemeinsamen  $OH^-$ -Absorption von KORTH<sup>8</sup> und MASLAKOWEZ<sup>9</sup> die für diese Radikale typischen Schwingungsbanden im Ultraroten gemessen worden. Das deutet darauf hin, daß ein gewisser Anteil der Zusätze unzersetzt in den Kristall eingebaut wird.

Die Teilbilder b der Fig. 2 und 3 zeigen die Absorptionsspektren der Kristalle nach 45 min Bestrahlung bei 78° K mit dem Licht einer wassergekühlten Wasserstofflampe. Durch die Bestrahlung wird die  $OH^-$ -Bande teilweise abgebaut. Es entstehen zwei neue Absorptionsbanden. Die langwellige Bande ist in Kristallen mit KOH-Zusatz zuerst von ROLFE<sup>3</sup> gemessen und für KCl mit der von DELBECQ, SMALLER und YUSTER in KCl + KH gemessenen Bande  $U_2$  identifiziert worden.

Die langwellige Bande in KBr ist der Lage nach identisch mit der von THOMAS<sup>10</sup> in KBr + KH Kristallen gefundenen  $U''$ -Bande (vgl. Fig. 7). ROLFE hat außerdem nach Bestrahlung in KCl + KOH die Banden F und  $U_1$  und in KBr + KOH die Banden F und  $V_1$  erhalten. Wir finden diese Banden erst nach etwa zweistündiger Bestrahlung (vgl. Fig. 5). Sie erscheinen erst, wenn die  $U_2$ - und  $U''$ -Absorption eine gewisse Größe erreicht haben. Die auf der kurzwelligen Seite des  $OH^-$ -Maximums entstandene Bande ist in KCl ausgeprägter als in KBr und entspricht

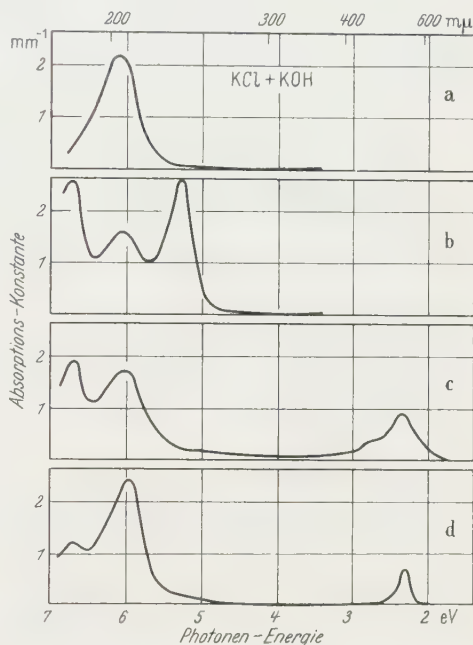


Fig. 2a–d. Absorptionsspektren von KCl-Kristallen mit 0,1 Mol % KOH. Alle Messungen bei 78° K. a Ausgangszustand, b Nach Bestrahlung mit UV-Licht bei 78° K. c Nach Aufwärmen auf 130° K. d Nach Aufwärmen auf 300° K

<sup>7</sup> ETZEL, H. W., u. D. A. PATTERSON: Phys. Rev. **112**, 1112 (1958).

<sup>8</sup> KORTH, K.: Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. (N. F.) **1**, 221 (1935).

<sup>9</sup> MASLAKOWEZ, F.: Z. Physik **51**, 696 (1928).

<sup>10</sup> THOMAS, H.: Ann. Phys., Lpz. **38**, 601 (1940).

in ihrer Halbwertsbreite ungefähr der  $U_2$ -Bande. Sie ist nicht identisch mit der  $\alpha$ -Bande, wie von ROLFE<sup>3</sup> vermutet worden ist.

Die Teilbilder c und d der Fig. 2 und 3 zeigen Messungen bei 78° K einmal nach Aufwärmen der bestrahlten Kristalle auf 130° K, zum andern nach Aufwärmen auf 300° K. In KCl ist nach Tempern auf 130° K die  $U_2$ -Bande vollständig abgebaut. Bei KBr wird die breite

unsymmetrische  $U''$ -Bande bis auf einen kleinen Rest auf der kurzwelligen Seite erniedrigt. In beiden Fällen erscheinen Farbzentren. Die F-Bande in KCl ist stark verbreitert. Die kurzwellige Absorption jenseits der OH<sup>-</sup>-Bande wird in KCl teilweise, in KBr vollständig abgebaut. Bei KBr zeigt sich eine Andeutung der Banden  $\alpha$  (6,15 eV) und  $\beta$  (6,44 eV).

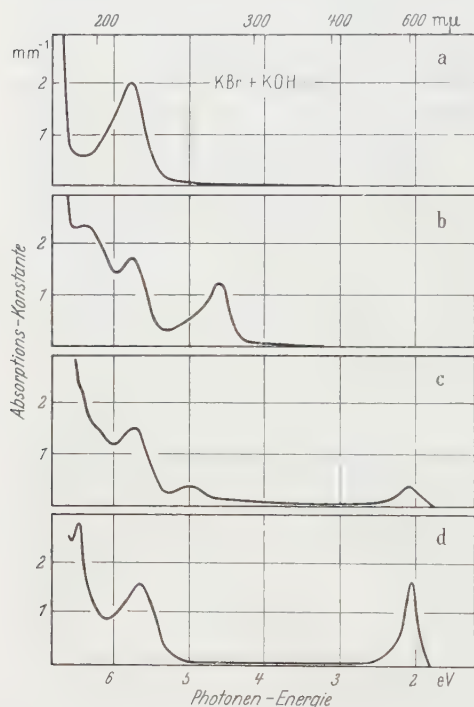


Fig. 3 a—d

Fig. 3 a—d. Absorptionsspektren von KBr-Kristallen mit 0,4 Mol-% KOH. Alle Messungen bei 78° K. a Ausgangszustand, b Nach Bestrahlung mit UV-Licht bei 78° K. c Nach Aufwärmen auf 130° K. d Nach Aufwärmen auf 300° K

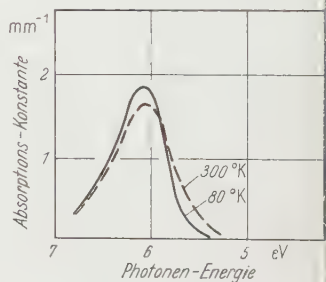


Fig. 4

Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der OH<sup>-</sup>-Absorptionsbande in KCl

die in KCl außerhalb des Meßbereiches liegen. Während des Aufwärmens auf 130° K erhält man bei KBr eine deutliche Lumineszenz. Die Emission liegt im wesentlichen im Ultravioletten. (Nachweis durch Photozelle und Uranylglas.) Bei 130° K ist die Thermolumineszenz beendet. In KCl konnte eine solche Lumineszenz nicht nachgewiesen werden.

Nach weiterer Temperung auf 300° K (Teilbilder d, Fig. 2 und 3) ist in KCl und KBr an Stelle der ursprünglichen OH<sup>-</sup>-Bande eine längerwellige Absorption entstanden, welche von ROLFE einer O<sup>-</sup>-Absorption zugeschrieben worden ist. In KCl verschwindet während der



Temperung auf 300° K die Verbreiterung der F-Bande. Das kurzwellige Maximum wird weiter abgebaut. In KBr bleichen die Banden  $\alpha$  und  $U''$  vollständig aus. Dagegen sind jetzt die F-Bande und die sie stets begleitende  $\beta$ -Bande deutlich erhöht.

Das gleiche photochemische Verhalten zeigen auch Kristalle mit anderen sauerstoffhaltigen Zusätzen wie  $K_2CO_3$ ,  $K_2O_2$  und  $KOCN$ . Dies wird am Beispiel des  $KCl + K_2CO_3$  und des  $KBr + K_2CO_3$  in Fig. 5 dargestellt. Für jeden Kristall sind drei Messungen wiedergegeben: Oben im Ausgangszustand, in der Mitte nach Bestrahlung bei 78° K,

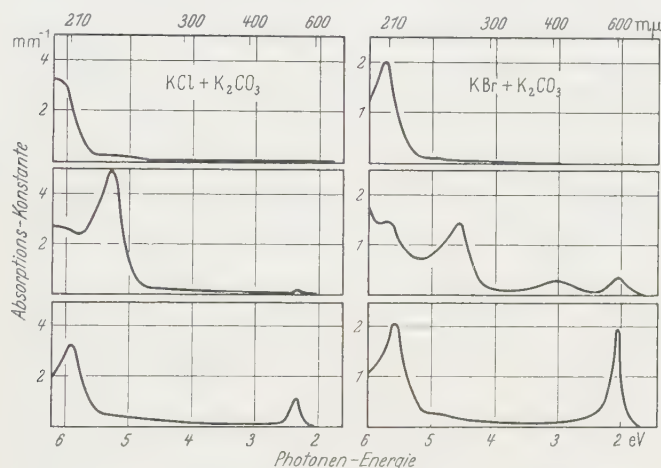


Fig. 5. Optische Absorption von  $KCl$ - und  $KBr$ -Kristallen mit  $K_2CO_3$ -Zusatz (Gehalt etwa  $10^{-3}$ ). Alle Messungen bei 78° K. Obere Teilbilder: Ausgangszustand. Mittlere Teilbilder: Nach UV-Bestrahlung bei 78° K. Untere Teilbilder: Nach Tempern auf 300° K

unten nach Tempern auf 300° K. Das Bild zeigt gute Übereinstimmung mit den Messungen an  $KOH$ -haltigen Kristallen. Infolge längerer Bestrahlungsdauer (etwa dreimal länger als in Fig. 2 und 3) tritt in  $KBr + K_2CO_3$  bei 3,02 eV die Bande  $V_1$  auf. Gleichzeitig überlagert sich der  $OH^-$ -Bande eine längerwellige Absorption, so daß das Absorptionsmaximum jetzt zu längeren Wellen verschoben erscheint.

Die gleiche Verschiebung erhält man durch Anlagerung von Elektronen\* bei höheren Temperaturen. Dies ist auch von ETZEL und PATTERSON<sup>7</sup> beobachtet worden. Das photochemische Verhalten der Kristalle wird jedoch durch diese Maßnahme nicht geändert.

Bei  $KJ$  mit  $KOH$ -Zusatz stört bei diesen Untersuchungen die wesentlich langwelliger einsetzende Eigenabsorption. Selbst bei tiefen Temperaturen ist die  $OH^-$ -Bande noch zu einem erheblichen Teil von

\* Einwanderung von Elektronen im elektrischen Feld bei 580° C, anschließend Herausziehen der nicht angelagerten Elektronen durch Feldumkehr.

der Eigenabsorption überdeckt. Auf der langwelligen Seite erhält man bei Bestrahlung bei 78° K keine der Banden  $U_2$  oder  $U''$  in ausgeprägter Form.

**b) Elektronen-Spinresonanz-Messungen.** In Fig. 6 sind Messungen der paramagnetischen Resonanz an  $KCl + KH$  und  $KCl - KOH$  Kristallen bei der Meßtemperatur 80° K wiedergegeben. Die Figur zeigt eine direkte Wiedergabe der Registrierstreifen. Aufgetragen ist die

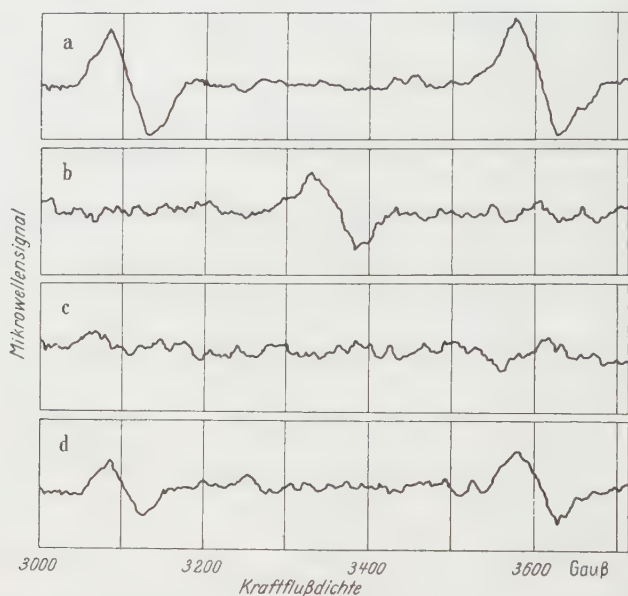


Fig. 6a—d. Spin-Resonanzmessungen an  $KCl$ -Kristallen bei 80° K. a  $KCl + KOH$  nach UV-Bestrahlung bei 78° K. b  $KCl + KOH$  nach Aufwärmen auf 130° K. c  $KCl + KOH$  nach Aufwärmen auf 300° K. d  $KCl + KH$  nach UV-Bestrahlung bei 78° K

Ableitung der Absorption nach der Kraftflußdichte gegen die Kraftflußdichte. Teilbild d zeigt die Mikrowellensignale, die nach einstündiger Bestrahlung eines  $KCl + KH$  Kristalles bei 80° K gemessen werden. Die Bestrahlung erfolgt mit dem ungefilterten Licht von zwei einander gegenüberstehenden Wasserstofflampen. Im Volumen des Kristalls entstehen während der Bestrahlung des Kristalls nur wenige Farbzentren. Diese Messung ist ausgeführt worden, um an Hand der von DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup> gewonnenen Ergebnisse an  $KCl + KH$  die Meßanordnung zu prüfen. Es wurden in Übereinstimmung mit diesen Autoren zwei Absorptionsbanden erhalten. Ihr Abstand beträgt 500 ( $\pm 10$ ) Gauß, die Linienbreite etwa 55 Gauß. Dieses Doppelsignal wird nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup> verursacht durch die Spinresonanz-Absorption von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplatz.

In den Teilbildern 6a, b und c sind Messungen an  $\text{KCl} + \text{KOH}$  dargestellt. Im unbestrahlten Zustand wird kein Signal erhalten. Teilbild a zeigt die nach 45 min Bestrahlung bei  $80^\circ \text{K}$  erhaltenen Mikrowellensignale. Die beiden Signale haben den gleichen Abstand wie im Teilbild d, die Linienbreite beträgt etwa 60 Gauß. Der Unterschied gegenüber der Linienbreite im Teilbild d liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Nach Tempern auf  $130^\circ \text{K}$ , dargestellt in Teilbild b verschwindet das Dublett. Das jetzt auftretende Signal kann den bei der Temperung entstandenen Farbzentren zugeschrieben werden. Lage und Breite des Signals stimmen mit den von KIP, KITTEL, LEVY und PORTIS<sup>11</sup>, sowie von DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup> an Farbzentren gemessenen Werten überein. Bei weiterer Temperung auf  $300^\circ \text{K}$  (Teilbild c) verschwindet auch das Farbzentrumsignal, wahrscheinlich infolge Kolloidbildung. Die Verfärbung des Kristalls ist jedoch optisch noch sichtbar.

Entsprechende Messungen sind an  $\text{KBr} + \text{KOH}$  Kristallen ausgeführt worden. Diese haben jedoch kein Signal ergeben, welches sich mit Sicherheit atomaren Wasserstoff hätte zuordnen lassen. Allerdings ist mit einer erheblich geringeren Meßgenauigkeit zu rechnen, da man wegen der dreimal größeren Halbwertsbreite der Farbzentren-Resonanzlinie in KBr auch eine wesentlich größere Breite der Wasserstoff-Resonanzlinie erwarten kann.

Eine Erweiterung des Meßbereiches auf tiefere Temperaturen ( $20^\circ \text{K}$ ) hat ergeben, daß sich der in Fig. 6a und 6d dargestellten Resonanzabsorption eine Feinstruktur überlagert, welche von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld abhängig ist. Eine solche Orientierungsabhängigkeit ist bei der in Fig. 6a und 6d gezeigten Doppelbande nicht vorhanden. Diese Feinstruktur tritt sowohl in  $\text{KCl} + \text{KOH}$  als auch in  $\text{KBr} + \text{KOH}$  auf. Der Abstand der Feinstrukturkomponenten ist in KBr wesentlich größer als in KCl. Diese Feinstruktur wird gegenwärtig näher untersucht und soll in einer folgenden Arbeit behandelt werden.

#### § 4. Deutung der Meßergebnisse

$\text{KCl}$ - und  $\text{KBr}$ -Kristalle mit  $\text{KOH}$ -Zusatz zeigen in ihrem photochemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit  $\text{KH}$ -haltigen  $\text{KCl}$ - und  $\text{KBr}$ -Kristallen. Hydridhaltige Alkalihalogenidkristalle sind eingehend von HILSCH und POHL<sup>4</sup>, THOMAS<sup>10</sup>, MARTIENSSSEN<sup>12</sup> und DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup> untersucht worden. Einige für die Deutung des photochemischen Verhaltens von  $\text{KOH}$ -haltigen Kristallen, wichtige Ergebnisse sollen zunächst hier angeführt werden.

<sup>11</sup> KIP, A. F., C. A. KITTEL, R. A. LEVY, A. M. PORTIS: Phys. Rev. **91**, 1066 (1953).

<sup>12</sup> MARTIENSSSEN, W.: Z. Physik **131**, 488 (1952).

KCl- bzw. KBr-Kristalle mit KH-Zusatz besitzen im UV eine scharfe Absorptionsbande mit einem Maximum bei 212 bzw. 224 m $\mu$  ( $T = 78^\circ \text{K}$ ). Diese Absorption wird als U-Bande bezeichnet und entsteht durch H<sup>-</sup>-

Ionen, die sich auf Anionplätzen befinden.

Einstrahlung in die U-Bande bei KCl liefert bei tiefen Temperaturen nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup> eine breite, als  $U_1$  bezeichnete Bande, die sich von 240 bis 300 m $\mu$  erstreckt, sowie eine kurzwelligere mit  $U_2$  bezeichnete Bande mit einem Maximum bei 236 m $\mu$ . Einstrahlung in die  $U_1$ -Bande bei  $78^\circ \text{K}$  führt zur Bildung von Farbzentren und zur Vergrößerung der Bande  $U_2$ . Nach Bildung der  $U_2$ -Bande erhalten die Autoren die paramagnetische Resonanzabsorption, die sie der Absorption neutraler Wasserstoffatome im Zwischengitter zuordnen. Eine entsprechende Messung ist in dem Teilbild d der Fig. 6 dargestellt.

Für KBr + KH liegen optische Messungen von THOMAS<sup>10</sup> und MARTIENSEN<sup>12</sup> vor, die mit den Messungen an KCl + KH in Einklang stehen. Auch hier (vgl. Fig. 7) entsteht nach Einstrahlung in die U-Bande bei tiefer Temperatur eine breite, von THOMA als "U-Bande be-

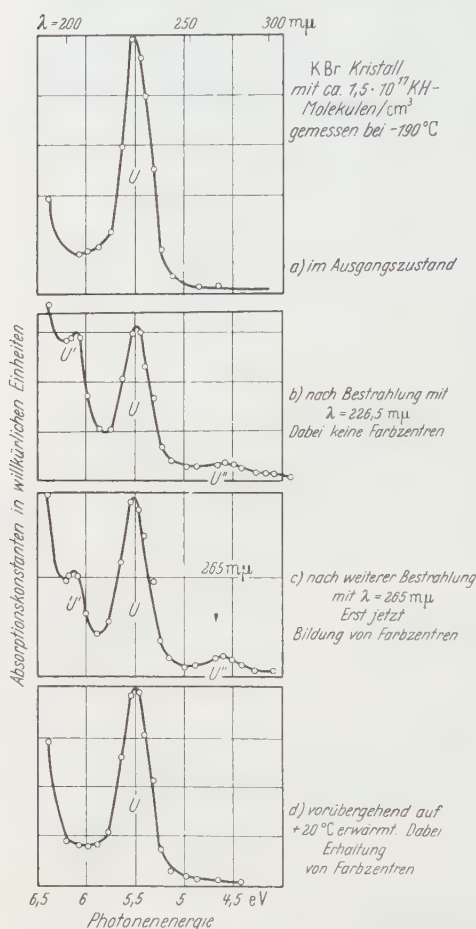


Fig. 7. Absorptionsspektren von KBr-Kristallen mit KH-Zusatz (entnommen der Arbeit von THOMAS)

zeichnete Absorption. In Analogie zu KCl ist diese Bande nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup> als Bande  $U_1$  aufzufassen. Eine deutlich abgetrennte Bande  $U_2$  wird nicht erhalten. THOMAS findet jedoch bei Einstrahlung von Licht aus dem Bereich der  $U''$ -Bande eine Erhöhung des Maximums bei 270 m $\mu$ . Bei diesem Vorgang entstehen Farbzentren. Gleichzeitig wird die  $\alpha$ -Bande (bei THOMAS  $U'$  genannt) erniedrigt. Es erfolgt also die gleiche Reaktion wie nach Einstrahlung in die  $U_1$ -Bande bei KCl, nämlich eine teilweise Umwandlung der Bande  $U_1$  in  $U_2$ . Der

Unterschied gegenüber KCl liegt nur darin, daß sich in KBr diese beiden Banden weitgehend überlagern, und daher die Reaktion  $U_1 \rightarrow U_2$  nur schwer zu erkennen ist. In der Arbeit von THOMAS werden die Banden  $U_1$  und  $U_2$  nicht unterschieden und gemeinsam mit  $U''$  bezeichnet.

Zusammenfassend kann das photochemische Verhalten hydridhaltiger KCl- und KBr-Kristalle bei tiefen Temperaturen wie folgt beschrieben werden:

Bei Einstrahlung in die U-Bande verlassen  $H^-$ -Ionen ihren Gitterplatz und gelangen ins Zwischengitter. Dafür läßt sich schreiben\*:

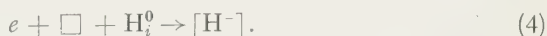
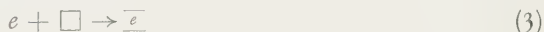


Die Wasserstoffionen  $H_i^-$  auf Zwischengitterplatz verursachen die Bande  $U_1$ , die Lücken verursachen die Bande  $\alpha$ . Absorption in der  $U_1$ -Bande spaltet das Elektron vom Wasserstoffion  $H_i^-$  ab:



Der neutrale Wasserstoff  $H_i^0$  auf Zwischengitterplatz macht sich durch die Bande  $U_2$  bemerkbar.

Das in (2) entstandene freie Elektron kann entweder mit Lücken unter Bildung von Farbzentren oder unter Mitwirkung von Lücken und Wasserstoffatomen zu U-Zentren reagieren:



Die Reaktionen (3) und (4) treten besonders deutlich beim Tempern der Kristalle auf.

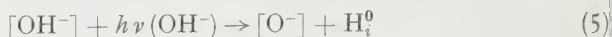
*KCl und KBr mit KOH-Zusatz.* Zur Erklärung der photochemischen Vorgänge in KOH-haltigen Kristallen gehen wir davon aus, daß die  $OH^-$ -Ionen im Kristall einzelne Halogenionen ersetzen, analog zu den  $H^-$ -Ionen in hydridhaltigen Kristallen.

Nach Einstrahlung in die  $OH^-$ -Bande bei tiefen Temperaturen entsteht die Bande  $U_2$ , welche anzeigt, daß sich im Zwischengitter neutrale Wasserstoffatome befinden, die durch Licht von den  $OH^-$ -Komplexen

\* Es bedeuten (nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER<sup>5</sup>):  $e$  = Elektron;  $\square$  = Lücke im Anionengitter ( $\alpha$ -Zentrum);  $\overline{e}$  = Elektron in einer Lücke (Farbzentrum);  $[H^-]$  = Wasserstoffion auf Anionplatz ( $U$ -Zentrum);  $H_i^-$  = Wasserstoffion auf Zwischengitterplatz ( $U_1$ -Zentrum);  $H_i^0$  = Wasserstoffatom auf Zwischengitterplatz ( $U_2$ -Zentrum).



abgespalten worden sind. Dies kann durch die Gleichung<sup>\*</sup>



beschrieben werden. Wir nehmen an, daß die Absorption auf der kurzwelligen Seite der  $\text{OH}^-$ -Bande durch die so gebildeten  $\text{O}^-$ -Ionen auf Anionplätzen verursacht wird.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß im Gegensatz zu hydridhaltigen Kristallen eine viel höhere  $U_2$ -Bande entsteht. Bei Versuchen an KOH-haltigen Kristallen entspricht die Fläche unter der  $U_2$ -Bande ungefähr der abgebauten Fläche unter der  $\text{OH}^-$ -Bande. Die Oszillatorenstärken der  $\text{OH}^-$ -Bande und der  $U_2$ -Bande sind demnach ungefähr gleich. In KH-haltigen Kristallen erhält man nach Bestrahlung vorwiegend die Bande  $U_1$ . Die Fläche unter der  $U_1$ - und  $U_2$ -Bande ist nicht vergleichbar mit der Fläche der abgebauten  $U$ -Bande. Daraus ist zu schließen, daß die Oszillatorenstärke der  $U_1$ -Zentren erheblich kleiner als eins ist.

Bei Temperung auf  $130^\circ \text{K}$  verschwindet die  $U_2$ -Bande. Die Wasserstoffatome im Zwischengitter bilden  $\text{H}_2$ -Moleküle, die sich im Absorptionsspektrum nicht mehr bemerkbar machen. Außerdem wird die  $\text{O}^-$ -Bande abgebaut. Dabei werden Lücken und Elektronen frei:



Ein Teil dieser Lücken und Elektronen reagiert nach Gl. (3) zu Farbzentren bzw. mit Wasserstoffatomen zu  $U$ -Zentren. Die entstehende  $U$ -Bande überlagert sich der  $\text{OH}^-$ -Bande. Das macht sich durch eine geringe Verschiebung des Maximums der Absorption zu längeren Wellen hin bemerkbar.

Bei weiterer Temperung auf  $300^\circ \text{K}$  wird der Aufbau der  $U$ -Bande besonders deutlich. Wie aus Fig. 2d und 3d hervorgeht, führt diese Temperung in KCl vorwiegend zu  $U$ -Zentrenbildung, während in KBr hauptsächlich Farbzentren gebildet werden. Daraus ist zu schließen, daß der nach Gl. (5) gebildete Wasserstoff beim Aufwärmen in KBr schneller als in KCl als  $\text{H}_2$ -Moleküle ausgeschieden werden kann, so daß eine Rückreaktion zu  $U$ -Zentren in KBr nicht so leicht möglich ist.

### § 5. Kristalle mit $\text{KNO}_3$ -Zusatz

KCl- und KBr-Kristalle mit  $\text{KNO}_3$ -Zusatz besitzen praktisch die gleiche Absorption im Ultravioletten wie KOH-haltige Kristalle. Wie SMAKULA<sup>13</sup> gezeigt hat, tritt bei diesen Zusätzen außerdem noch eine weitere etwa hundertmal kleinere Bande bei  $360 \text{ m}\mu$  auf. An dieser

<sup>\*</sup>  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{O}^-]$  Hydroxyl- bzw. Sauerstoff-Ion auf Gitterplatz.

<sup>13</sup> SMAKULA, A.: Z. Physik **45**, 1 (1927).

Bande haben neuerdings HUTCHINSON und PRINGSHEIM<sup>14</sup> in einer ausführlichen Untersuchung über das Verhalten von nitrithaltigen Alkalihalogeniden eine charakteristische Feinstruktur gefunden.

Kristalle mit Nitrat-Gehalt bilden nach Bestrahlung bei Zimmer-temperatur im Gegensatz zu KOH-haltigen Kristallen keine Farbzentren. Dagegen wird nach mehrstündiger Bestrahlung bei Zimmer-temperatur mit dem Licht einer Hg-Lampe die Absorption bei 360 m $\mu$  (KJ 450 m $\mu$ ) vergrößert (vgl. Fig. 8).

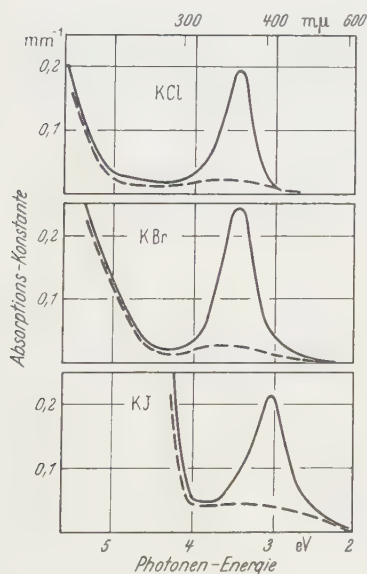


Fig. 8

Fig. 8. Absorptionsspektren von KCl-, KBr- und KJ-Kristallen mit Zusatz von 1 Mol-%  $\text{KNO}_3$ , gemessen bei 300° K. — — — Ausgangszustand. — — — Nach UV-Bestrahlung bei 300° K

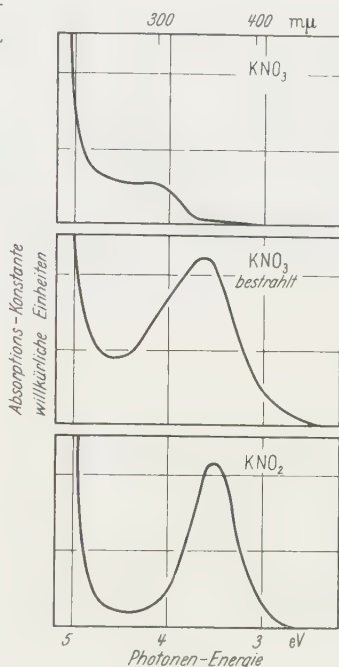


Fig. 9

Fig. 9. Absorption dünner Schichten von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KNO}_2$  bei Zimmertemperatur. Die Schichten sind auf Quarzplatten aufgeschmolzen (Dicke etwa 0,1 mm). Oberes Teilbild:  $\text{KNO}_3$ . Mittleres Teilbild: Gleiche Schicht nach mehrstündiger UV-Bestrahlung. Unteres Teilbild: Absorption einer  $\text{KNO}_2$ -Schicht

Nach MASLAKOWEZ<sup>8</sup> und PRINGSHEIM<sup>15</sup> wird diese Absorption durch  $\text{NO}_2^-$ -Ionen im Kristall hervorgerufen. Die Zunahme dieser Absorption zeigt also eine Umwandlung von  $\text{KNO}_3$  in  $\text{KNO}_2$  an.

Eine entsprechende Umwandlung ist von NARAYANSWAMY<sup>16</sup> bei UV-Bestrahlung von reinem  $\text{KNO}_3$  beobachtet worden. Er hat das gebildete

<sup>14</sup> HUTCHINSON, E., u. P. PRINGSHEIM: J. Chem. Phys. **23**, 1113 (1955).

<sup>15</sup> PRINGSHEIM, P.: J. Chem. Phys. **23**, 369 (1955).

<sup>16</sup> NARAYANSWAMY, L. K.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1411 (1936).

$\text{KNO}_2$  mit chemischen Methoden nachgewiesen. Fig. 9 zeigt entsprechende optische Messungen. Auf dem oberen Teilbild ist die Absorption einer dünnen auf einer Quarzplatte aufgeschmolzenen  $\text{KNO}_3$ -Schicht (Dicke etwa 0,1 mm) zu sehen. Das untere Teilbild zeigt das Absorptionsspektrum einer ebenso hergestellten  $\text{KNO}_3$ -Schicht. Im mittleren Teilbild ist das Spektrum der  $\text{KNO}_3$ -Schicht nach dreistündiger Bestrahlung mit einer Hg-Lampe bei Zimmertemperatur dargestellt. Die entstandene Absorption läßt sich zwanglos mit dem im Kristall erzeugten  $\text{KNO}_2$  deuten.

Den Herren Prof. R. HILSCH und Dr. W. MARTIENSSEN möchte ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit herzlich danken. Herrn Prof. R. W. POHL bin ich für seine Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. Für die Durchführung der Arbeit waren Mittel wesentlich, die Herrn Prof. HILSCH von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Research Corporation zur Verfügung gestellt wurden. Beiden Stellen gilt mein aufrichtiger Dank.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## **Zum Photoeffekt an dünnen Metallschichten\***

Von

FRIEDHOLD BAUMANN

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

The photoelectric emission of thin metal layers produced by quenching condensation at low temperatures is measured immediately after condensation and after different annealing processes. The investigated metals are Pb, Sn, Bi and Sn + 10 at.-% Cu. During annealing two effects are observed. The photoelectric sensitivity is lowered and the threshold is shifted by an amount of some  $m\mu$ . The energy dependence of the photoelectric sensitivity in layers of Pb and pure Sn can be described in the whole region by FOWLER'S theory. The sensitivity decrease during annealing is discussed in terms of the precipitation of lattice defects and can be compared with the infrared absorption measurements on these layers by J. HASSE.

### **§ 1. Einleitung**

Die Eigenschaften eines festen Körpers können bekanntlich durch den Einbau von Gitterfehlern wesentlich beeinflußt werden. Eine der Möglichkeiten zur Erzeugung solcher Gitterfehler bietet die Methode der abschreckenden Kondensation. Dabei wird die zu untersuchende Substanz als dünne Schicht im Hochvakuum auf eine Unterlage aufgedampft, die sich auf tiefer Temperatur befindet. Auf diese Weise konnte in einer Reihe von Arbeiten von HILSCH u. Mitarb. der Einfluß von Gitterfehlern u.a. auf das Widerstandsverhalten und die Supraleiteigenschaften dünner Metallschichten gezeigt werden<sup>1</sup>.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen auf den äußeren Photoeffekt ausgedehnt. Die Messungen werden an Blei-, Zinn- und Wismutschichten sowie an Zinnschichten mit einem Zusatz von 10 Atom-% Kupfer ausgeführt.

Nach Elektronenbeugungsaufnahmen entstehen die meisten Metalle, so auch Blei und Zinn, nach abschreckender Kondensation in ihrem normalen Gitter, während Wismutschichten und Zinnschichten mit Kupferzusatz in einem „flüssigkeitsähnlichen“ Zustand bei tiefer Temperatur aufgebaut werden<sup>2,3</sup>. Durch Tempern auf Zimmertemperatur

\* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Physikertagung 1959 in Berlin berichtet.

<sup>1</sup> Zusammenfassung von R. HILSCH u. W. MARTIENSSEN: *Nuovo Cim. Suppl.* **7**, 480 (1958).

<sup>2</sup> BUCKEL, W.: *Z. Physik* **138**, 136 (1954).

<sup>3</sup> BUCKEL, W., u. H. BÜLOW: *Z. Physik* **145**, 141 (1956).

läßt sich der zunächst hohe Restwiderstand der Blei- und Zinnschichten kontinuierlich verringern<sup>4,5</sup>. Beim Erwärmen der „amorphen“ Schichten von Wismut und Zinn mit 10 Atom-% Kupferzusatz treten charakteristische Widerstandsänderungen auf<sup>4,6</sup>. Man bemerkt eine sprunghafte Änderung beim Übergang „amorph“/kristallin in beiden Fällen im Temperaturbereich von etwa 20° K. Die Zinnschicht mit Kupferzusatz zeigt bei etwa 250° K noch eine zweite starke Widerstandsänderung.

Durch die abschreckende Kondensation lassen sich auch die Supraleiteigenschaften dieser Metallschichten beeinflussen. Hier sei in diesem Zusammenhang nur wiederholt, daß das Wismut, welches als kompakte Material über 0,05° K nicht supraleitend wird<sup>7</sup>, in der „flüssigkeitsähnlichen“ Modifikation ein Supraleiter ist mit einer Übergangstemperatur von 6° K<sup>4</sup>.

Für den äußeren Photoeffekt sind das Energiespektrum der Elektronen und die Gitterverhältnisse wesentlich. Man kann erwarten, daß sich die Veränderungen an abgeschreckt kondensierten Schichten auch am Photoeffekt in charakteristischer Weise beobachten lassen. Dazu sind lichtelektrische Messungen bei Heliumtemperatur auszuführen.

Bei diesen Messungen wird auch der Photoeffekt in unmittelbarer Nähe der langwelligen Grenze beim Übergang der Normalleitung zur Supraleitung untersucht. Dabei kann innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung des Photoeffektes an den Zinn- und Wismutschichten und Zinnschichten mit 10 Atom-% Kupferzusatz festgestellt werden. Ob auch an den untersuchten Bleischichten mit dem Eintritt der Supraleitung keine Änderungen innerhalb der Meßgenauigkeit auftreten kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Die Meßgenauigkeit hängt stark von der Steilheit der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve und von der Energie der eingestrahlten Lichtquanten ab. Strahlt man bei den drei erstgenannten Schichten im ungetemperten Zustand Lichtquanten einer Energie z. B. 0,01 eV größer ist als die Austrittsarbeit, so ist die Meßgenauigkeit des Photostromes in der verwandten Anordnung nicht besser als  $\pm 6\%$ . Bei denselben Lichtquanten beträgt die Meßgenauigkeit bei der Bleischicht unmittelbar nach dem Aufdampfen  $\pm 3\%$ .

## § 2. Meßanordnung und Meßmethode

Für die Messungen wurde eine Kälteapparatur gebaut, wie sie im wesentlichen bereits von BUCKEL und HILSCH beschrieben wurde<sup>5</sup>. Fig. 1a zeigt einen Schnitt durch den unteren Teil der Apparatur. In

<sup>4</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

<sup>5</sup> BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **131**, 420 (1952).

<sup>6</sup> SCHERTEL, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951).

<sup>7</sup> KÜRTI, N., and F.E. SIMON: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **151**, 610 (1935).



den konzentrisch angeordneten Tanks befinden sich flüssiger Sauerstoff (1) und flüssiger Wasserstoff (2 und 3). Der flüssige Wasserstoff in Tank 3 kann abgepumpt werden. Dadurch wird das Druckgefäß (D) mit dem komprimierten Helium auf etwa  $11,5^{\circ}\text{K}$  abgekühlt. Durch einmalige Expansion nach SIMON kann das Helium dann im Gefäß D verflüssigt werden (80% Füllungsgrad). Durch anschließendes Abpumpen des flüssigen Heliums kann als tiefste Temperatur etwa  $1,3^{\circ}\text{K}$  erreicht werden.

Auf eine kristalline Quarzplatte (Q), die auf dem Präparathalter (P) festgeklemmt ist und im innigen Wärmekontakt mit dem Heliumdruck-

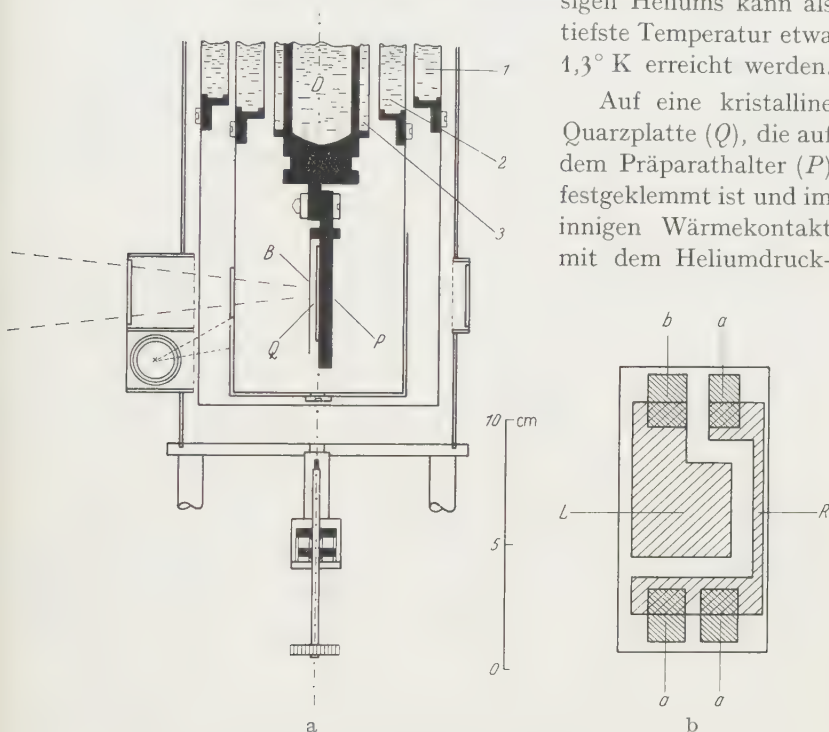


Fig. 1. a Schnitt durch den unteren Teil des Heliumkryostaten. Bezeichnungen im Text  
b Schichtträger in natürlicher Größe. Bezeichnungen im Text

gefäß steht, wird die zu untersuchende Metallschicht kondensiert. Durch die Form der Blende (B) unmittelbar vor der Quarzplatte wird erreicht, daß zwei voneinander hochisolierte Schichten entstehen, die es erlauben, Widerstandsmessungen und lichtelektrische Messungen gleichzeitig und unter denselben Bedingungen auszuführen. Vor Einbau der Quarzplatte werden im Hochvakuum Goldelektroden aufgedampft. In Fig. 1b ist die Form der Elektroden und der Schichten dargestellt. Die Elektroden a dienen zur Strom- und Spannungsmessung an der Schicht R; die Elektrode b stellt den Kontakt zu der Schicht L her, an welcher die lichtelektrischen Messungen durchgeführt werden. Der Meßraum

ist von zwei Abschirmbechern umgeben, die an den Tanks 1 und 2 festgeschraubt sind. Der innere Becher ( $20^{\circ}\text{K}$ ) hat ein Fenster für den Lichtdurchtritt, das mit einer kristallinen Quarzplatte abgedeckt ist, und eine Aufdampföffnung, welche durch eine Blendentür mittels eines Schraubenziehers von außen geschlossen werden kann. Der Schraubenzieher gleitet in einer Vakuumdurchführung. Der äußere Becher ( $90^{\circ}\text{K}$ ) hat drei entsprechende Öffnungen.

Als Lichtquelle dient eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 301\*. Ihre Strahlung wird in einem Spiegeldoppelmonochromator von Leiss spektral zerlegt. Die spektrale Bandbreite des zerlegten Lichtes ist im ganzen Meßbereich kleiner als  $1\text{ m}\mu$ . Bei der Messung wird die Wellenlänge schrittweise um  $2,5\text{ m}\mu$  verändert. In der Nähe der langwelligen Grenze werden öfters die Abstände von Meßpunkt zu Meßpunkt auf  $1\text{ m}\mu$  verkleinert.

Durch eine unter  $45^{\circ}$  in den Strahlengang gebrachte Quarzplatte wird ein Teil des Lichtes auf eine mit einem Thermoelement geeichte Vergleichszelle gelenkt, während der größte Teil des Lichtes durch die Quarzfenster im Gehäuse und Abschirmbecher des Kryostaten auf die Meßschicht fällt. Bei der Eichung der Vergleichszelle zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit wird das Thermoelement an die Stelle der Meßschicht gebracht. Auf diese Weise sind die Reflexionsverluste an den beiden Quarzfenstern mitberücksichtigt. Das Thermoelement ist mit einer Hefner-Lampe absolut geeicht.

Der gemessene Photostrom wird auf die Intensität des auffallenden Lichtes bezogen. Die Photoströme der Meß- und Vergleichszelle werden aus dem Spannungsabfall an Hochohmwiderständen mit Elektrometerverstärkern FH 56 bestimmt. Mit diesen Geräten lassen sich Spannungen zwischen  $10^{-4}$  und  $1\text{ V}$  messen.

Die zu untersuchende Metallschicht ist mit dem Elektrometer über den Ableitwiderstand zur Erde verbunden, während die Blende *B* als Anode auf  $+30\text{ V}$  gegen Erde liegt. Es werden somit nur die Elektronen gemessen, die die Schicht verlassen; Elektronen, die durch reflektiertes Licht an den Abschirmungen ausgelöst werden, liefern zum Meßstrom keinen nachweisbaren Beitrag.

Größter Wert wird auf eine gute elektrostatische Abschirmung der ganzen Apparatur, sowie auf eine gute elektrische Isolation der Meßleitung gelegt. Als Isolator wird poliertes und mit Dioxan behandeltes Trolitul verwendet. An den Stellen der Apparatur, an denen die Meßleitung an die einzelnen Kühltanks thermisch angekoppelt werden muß, sind kristalline Quarzplättchen als Isolatoren eingebaut. Der Isolationswiderstand ist besser als  $10^{15}\Omega$ . Der größte benutzte Ableitwiderstand

\* Diese Lampe stellte dankenswerter Weise Herr Professor Dr. WILFRIED MEYER von der OSRAM-Ges., Berlin, zur Verfügung.

beträgt  $10^{11} \Omega$ , der kleinste Meßstrom  $10^{-14}$  Amp. Kriechströme von der Anode fließen über den Präparathalter zur Erde ab und können nicht als Dunkelströme gemessen werden.

Temperaturen über  $90^\circ \text{K}$  werden mit Thermoelementen, darunter mit einem Thermoresistor gemessen.

Das Vakuum wird durch ein Penning-Manometer angegeben, dessen Meßgrenze  $10^{-6}$  Torr ist.

Da der äußere Photoeffekt besonders leicht durch kondensierte Restgase beeinflusst wird, muß unbedingt für sehr gutes Vakuum gesorgt werden. Daher wird vor jeder Messung mehrere Tage lang die Apparatur bei laufender Pumpe wiederholt auf etwa  $50$  bis  $100^\circ \text{C}$  erwärmt. Nach Einfüllen des flüssigen Sauerstoffs in den äußeren Tank ist das Vakuum besser als  $10^{-6}$  Torr, nach Einfüllen des flüssigen Wasserstoffes ist das Vakuum mit dem Penning-Manometer nicht mehr zu messen. Der innerste Tank mit dem Präparathalter und der Quarzplatte wird immer zuletzt abgekühlt. Während des Aufdampfens und des Messens ist stets der mittlere Tank mit flüssigem Wasserstoff gefüllt, so daß die eigentliche Meßzelle während der Messung dauernd von Wasserstofftemperatur umgeben ist. Auf diese Weise wird eine Kondensation von Restgasen auf die Meßschicht verhindert, wie aus den Messungen in § 3 hervorgeht.

Das Metall wird aus einem schmalen Wolframband verdampft, das vor jeder Beschickung im Hochvakuum geglüht wird. Beim Anheizen des Ofens in der Apparatur wird zunächst ein Teil des Metalls auf die geschlossene Blende gedampft, und erst dann wird die Quarzplatte zum Bedampfen freigegeben. Das Wolframband wird in der Apparatur nie völlig leer gedampft.

Nach Beendigung der Messung wird die Quarzplatte ausgebaut und die Dicke der Schicht nach dem Verfahren von TOLANSKI<sup>8</sup> bestimmt. Sie wird im folgenden als optische Dicke  $d$  angegeben.

### § 3. Ergebnisse

Die Messungen liefern den Photostrom bezogen auf die auffallende Lichtleistung, im folgenden mit lichtelektrische Empfindlichkeit  $I$  (in  $\frac{\mu \text{A}}{\text{W}}$ ) bezeichnet, als Funktion der Wellenlänge. In den Fig. 2 bis 5 sind die Ergebnisse der lichtelektrischen Messungen an den untersuchten Schichten wiedergegeben. Außerdem ist im rechten oberen Teil der Figuren das Widerstandsverhalten der Schichten dargestellt. Es stimmt mit dem in früheren Arbeiten gefundenen Verhalten völlig überein. In den Teilbildern sind mit 1, 2 und 3 die Temperaturzustände

<sup>8</sup> TOLANSKI, S.: Nature, Lond. **153**, 314 (1954).

der untersuchten Schichten bezeichnet, bei denen jeweils auch die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven 1, 2 und 3 gemessen sind.

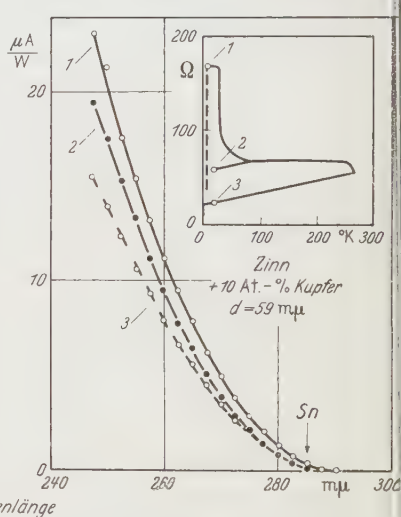
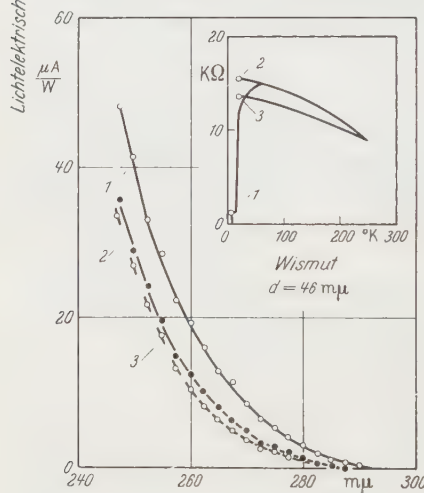
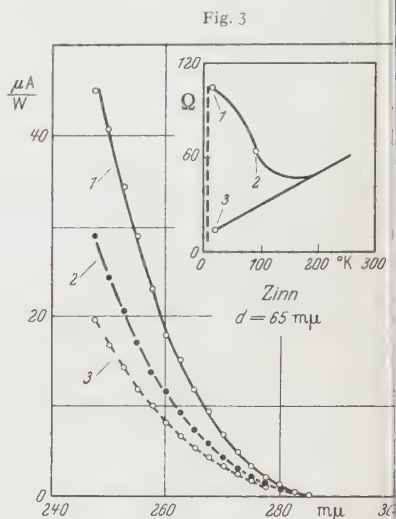
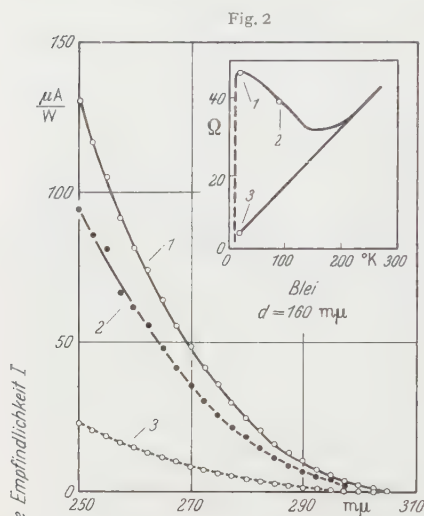


Fig. 2–5. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit und Widerstandsverhalten (im Teilbild) der untersuchten Schichten. Bei den im Widerstandsteilbild mit 1, 2 und 3 bezeichneten Temperaturzuständen sind die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven 1, 2 und 3 gemessen

In Fig. 2 sind die Ergebnisse einer bei 20° K aufgedampften Bleischicht dargestellt. Die Kurve 1 gibt die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen wieder. Nach Erwärmen der Schicht auf 90° K ist die Kurve 2 gemessen. Alle

Meßpunkte dieser Kurve liegen im ganzen Meßbereich unterhalb der Kurve 1. In der Nähe der langwelligen Grenze liegen die Werte der Kurve 2 in dieser Darstellung so wenig unterhalb der Kurve 1, daß sie nicht mehr getrennt eingezeichnet werden können. Die Schicht wird schließlich auf  $270^{\circ}\text{K}$  erwärmt und erneut auf  $20^{\circ}\text{K}$  abgekühlt. Die anschließend ermittelte Kurve 3 zeigt auch hier eine Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit, wie sie schon beim Erwärmen der frisch kondensierten Schicht auf  $90^{\circ}\text{K}$  festgestellt wird, jedoch in besonders ausgeprägter Weise. Es wird also beim Tempern einer abschreckend kondensierten Bleischicht mit dem Abbau des Restwiderstandes auch die lichtelektrische Empfindlichkeit im ganzen Meßbereich verringert.

Fig. 3 zeigt das Verhalten einer Zinnschicht, welche bei  $14^{\circ}\text{K}$  kondensiert ist. Kurve 1 ist wiederum sofort nach dem Aufdampfen und Kurve 2 nach Erwärmen der Schicht auf  $90^{\circ}\text{K}$  ermittelt, während Kurve 3 bei  $20^{\circ}\text{K}$  gemessen ist, nachdem die Schicht auf  $260^{\circ}\text{K}$  erwärmt wurde. Die Meßpunkte der Kurve 2 können in der Nähe der langwelligen Grenze bei dieser Darstellung nicht mehr getrennt eingezeichnet werden. Auch hier findet man, daß das Tempern einer bei tiefer Temperatur entstandenen Zinnschicht die lichtelektrische Empfindlichkeit stark herabsetzt. Bei dieser Schicht ist allerdings die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht so groß wie bei der Bleischicht.

In Fig. 4 gibt die Kurve 1 die spektrale Empfindlichkeit einer Wismutschicht unmittelbar nach dem Aufdampfen bei  $6,5^{\circ}\text{K}$  wieder. Nach Erwärmen der Schicht auf  $90^{\circ}\text{K}$  und erneutem Abkühlen auf  $20^{\circ}\text{K}$  wird die Kurve 2 ermittelt. Es ist eine deutliche Verschiebung der langwelligen Grenze zu einer kleineren Wellenlänge eingetreten. Alle Meßpunkte der Kurve 2 liegen wiederum deutlich unterhalb der Kurve 1. Nach Tempern der Schicht auf  $250^{\circ}\text{K}$  ist die Kurve 3 bei  $20^{\circ}\text{K}$  gemessen. Es zeigt sich abermals derselbe Temperatureinfluß. Die Änderungen zwischen Kurve 2 und 3 sind jedoch viel geringer als diejenigen zwischen Kurve 1 und 2. Die Werte der Kurve 3 unterscheiden sich in der Nähe der langwelligen Grenze so wenig von denjenigen der Kurve 2, daß sie in der Fig. 4 nicht mehr eingezeichnet werden können. Die Veränderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven entsprechen dem Widerstandsverhalten der Wismutschicht. Dies läßt sich besonders leicht an Hand einer Messung zeigen, bei der während des Temporns die lichtelektrische Empfindlichkeit  $I$  für die Wellenlänge  $280\text{ m}\mu$  als Funktion der Temperatur bestimmt wird. Das Ergebnis dieser Messung ist in Fig. 6 dargestellt. Nach dem Aufdampfen der Schicht ist die Empfindlichkeit zunächst bis etwa  $13^{\circ}\text{K}$  konstant. Mit dem Einsetzen der Gitterumwandlung bei  $13,5^{\circ}\text{K}$  nimmt die Empfindlichkeit plötzlich stark ab. Der Hauptabfall ist bis zu einer Temperatur von etwa 50 bis



60° K erfolgt, bei welcher ja auch das Maximum in der Temperkurve des Widerstandes durchlaufen ist. Ein weiteres Erwärmen der Schicht bis etwa 250° K macht sich auf die lichtelektrische Empfindlichkeit verhältnismäßig wenig bemerkbar.

In Fig. 5 werden die Ergebnisse einer Zinnschicht mit eingebauten Kupferatomen wiedergegeben. Zur Erzeugung dieser Schicht wird eine im Hochvakuum zusammengeschmolzene Legierung von Zinn mit 10 Atom-% Kupfer stoßartig vom Wolframband des Ofens verdampft. Bei sehr starkem, kurzzeitigen Heizen des Ofens erhält man erfahrungs-

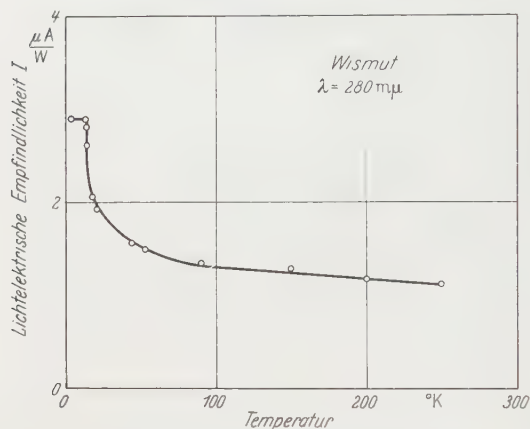


Fig. 6. Lichtelektrische Empfindlichkeit einer Wismutschicht für  $\lambda = 280 \text{ m}\mu$  als Funktion der Temperatur

gemäß eine Schicht in nahezu gleicher Zusammensetzung. Die Empfindlichkeitskurve *I* wird sofort nach dem Aufdampfen bei 8° K aufgenommen. Ein Vergleich mit Kurve *1* der reinen Zinnschicht (Fig. 3) läßt zweierlei erkennen. Einmal liegt die langwellige Grenze der Schicht mit Kupferzusatz langwelliger als bei der reinen Zinnschicht (Pfeil Sn) und zum anderen ist die Empfindlichkeit der

Schicht mit Kupferzusatz beim kurzwelligen Teil der Kurve nur etwa halb so groß wie bei der reinen Schicht. Nach Tempern der Schicht auf 90° K und erneutem Abkühlen auf 20° K wird Kurve 2 ermittelt. Sie zeigt eine deutliche Verschiebung der langwelligen Grenze zu einem kleineren Wert. Alle Meßpunkte liegen deutlich unterhalb der Kurve *1*. Messungen, wie sie in Fig. 6 für Wismut wiedergegeben sind, zeigen, daß auch bei Zinnschichten mit Kupferzusatz die Verschiebung der langwelligen Grenze zusammen mit der Widerstandsumwandlung bei etwa 30° K auftritt. Auf eine Wiedergabe dieser Messungen soll hier verzichtet werden. Die Kurve 2 wird nach Erwärmen der Schicht auf 270° K und nochmaligem Abkühlen auf 20° K gemessen. Sie unterscheidet sich im langwelligen Teil nicht von Kurve 2. Jedoch liegen die Meßpunkte der Kurve 3 auf der kurzwelligen Seite weit unterhalb der Kurve 2.

Bei einem Vergleich der an den Blei- und Zinnschichten gemessenen Kurven *1*, *2* und *3* mit den entsprechenden an der Wismutschicht gefundenen fällt auf, daß beim Tempern der beiden erstgenannten Schichten — im Gegensatz zum Wismut — die Kurvenform stark geändert

wird. Die Meßpunkte der Kurven 2 und 3 der beiden Schichten lassen sich durch Multiplikation der Meßwerte mit einem im ganzen Bereich konstanten Faktor recht gut auf die entsprechenden Kurven 1 legen. Demgegenüber kann man die Empfindlichkeitskurven der Wismutschicht durch Verschiebung nahezu zur Deckung bringen.

Ähnlich wie das Wismut verhält sich auch die Zinnschicht mit 10 Atom-% Kupfer. Auch hier lassen sich Kurve 1 und 2 durch Verschiebung recht gut zur Deckung bringen. Allerdings weicht Kurve 3 in ihrer Form stark von den Kurven 1 und 2 ab.

Bekanntlich können spektrale Empfindlichkeitskurven lichtelektrischer Messungen in ihrer Form wie auch in der Lage der langwelligen Grenze außerordentlich leicht durch Oberflächenverunreinigungen beeinflusst werden. Deshalb sind die in § 2 beschriebenen Vorkehrungen für gutes Vakuum vor jeder Messung wiederholt worden. Die Verunreinigungen machen sich im Gebiet der langwelligen Grenze besonders stark bemerkbar. Um die Sauberkeit der Metalloberfläche zu prüfen, werden bei jeder Messung nach dem Aufdampfen der Schicht in der Nähe der langwelligen Grenze einige Meßpunkte ermittelt. Bevor die Schicht über die Aufdampftemperatur erwärmt wird, werden diese Punkte wiederum gemessen, um festzustellen, ob inzwischen irgendwelche Veränderungen durch Restgasbelegung aufgetreten sind.

Als ein für alle Schichten typisches Beispiel einer solchen Kontrollmessung sollen die Ergebnisse einer bei 14° K aufgedampften Zinnschicht in Fig. 7 gezeigt werden. Die Meßpunkte, die unmittelbar nach dem Aufdampfen der Schicht gemessen werden, sind durch Kreuze dargestellt. Als erster Wert ist der für  $\lambda = 280 \text{ m}\mu$  40 sec nach Beendigung des Aufdampfens ermittelt. Die Schicht wird zunächst nicht über ihre Aufdampftemperatur erwärmt. Nach  $2\frac{1}{4}$  Std wird die Messung bei 14° K wiederholt. Diese Werte sind als Kreise eingezeichnet. Wie man sieht, sind die Meßwerte gut reproduzierbar, und ein Einfluß von Restgasen nach dem Aufdampfen kann deshalb wohl ausgeschlossen werden.

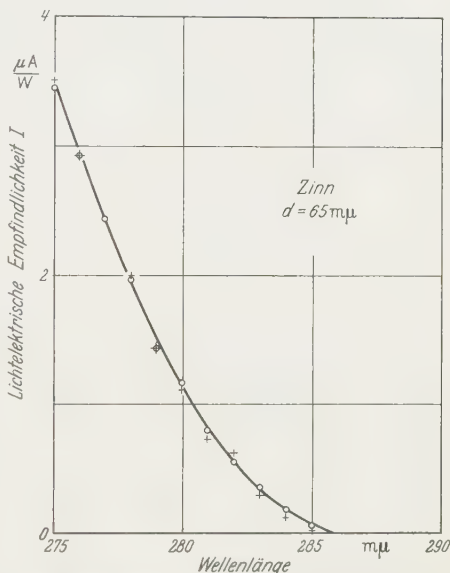


Fig. 7. Beispiel einer Kontrollmessung in der Nähe der langwelligen Grenze. Bezeichnungen im Text

Ferner wird bei jeder Messung nachgeprüft, ob der Photostrom der Meßzelle bei der an die Anode gelegten Spannung von  $\pm 30$  V gegen Erde gesättigt ist. Dies ist bei den in dieser Anordnung untersuchten Schichten bereits bei einer Spannung von wenigen Volt der Fall.

#### § 4. Darstellung der Ergebnisse nach der Fowlerschen Methode

Bevor die Ergebnisse diskutiert werden, sollen die Messungen in einer von FOWLER<sup>9</sup> vorgeschlagenen Auftragung dargestellt werden. FOWLER hat, um die Temperaturabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeitskurven in der Nähe der langwelligen Grenze zu erklären, eine Theorie des Photoeffekts entwickelt. Er erhält für die bei einer Temperatur  $T$  gemessenen lichtelektrischen Empfindlichkeit  $I$  den Ausdruck<sup>10</sup>

$$\frac{I}{T^2} = M f(\delta). \quad (1)$$

Dabei ist  $M$  die Mengenkonzstante. Das Argument der Funktion  $f$  ist

$$\delta = \frac{h\nu - e\varphi}{kT}$$

mit der Austrittsarbeit  $e\varphi$ .

Es hat sich gezeigt, daß es in den weitaus meisten Fällen möglich ist, die gemessene Kurve in einer entsprechenden Auftragung mit der theoretischen Kurve ( $I$ ) durch Verschieben in horizontaler und vertikaler Richtung zur Deckung zu bringen. Hierdurch hat die Fowlersche Theorie eine gute Bestätigung gefunden. Aus den beiden Verschiebungen lassen sich die langwellige Grenze, die das Metall am absoluten Nullpunkt hat und die Mengenkonzstante, die ein Maß für die Steilheit der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve ist, entnehmen.

Für  $T \rightarrow 0$  geht der Fowlersche Ausdruck (1) in die Form über

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} I &= 0 && \text{für } h\nu < e\varphi \\ I &= \frac{M}{k^2} (h\nu - e\varphi)^2 && \text{für } h\nu > e\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Zur Auswertung der Meßergebnisse, die bei tiefer Temperatur ermittelt werden, läßt sich diese Gleichung heranziehen. Man trägt zweckmäßig  $I/I$  über  $h\nu$  auf. Die Meßpunkte müssen dann nach FOWLER auf einer Geraden liegen, deren Schnittpunkt mit der Abszisse die Austrittsarbeit bestimmt. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Mengenkonzstante  $M$  ermitteln.

<sup>9</sup> FOWLER, R.H.: Phys. Rev. **38**, 45 (1931).

<sup>10</sup> Siehe z.B.: SIMON, H., u. R. SUHRMANN: Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. Dort ist auch die Funktion  $\log f(\delta)$  tabelliert.

Die Auswertung der Meßergebnisse ist sowohl nach der Gl. (1) als auch nach der Näherung (2) vorgenommen. Dabei hat sich gezeigt, daß

Fig. 8

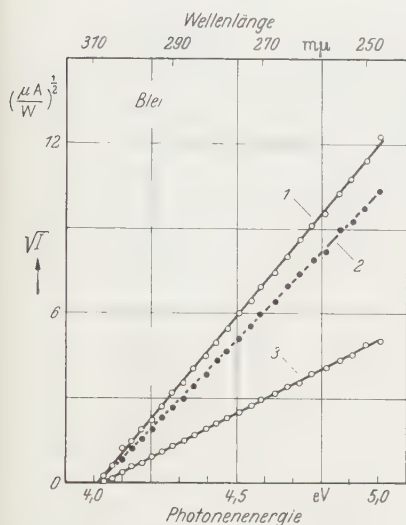


Fig. 9

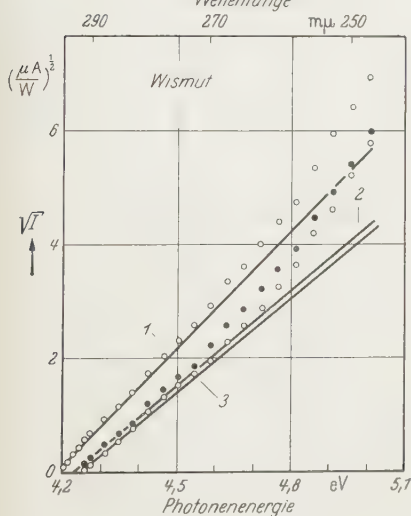
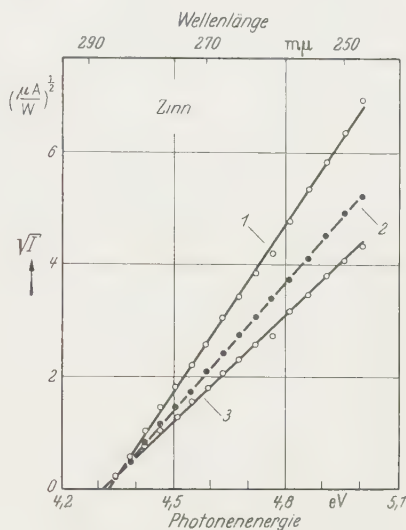


Fig. 10

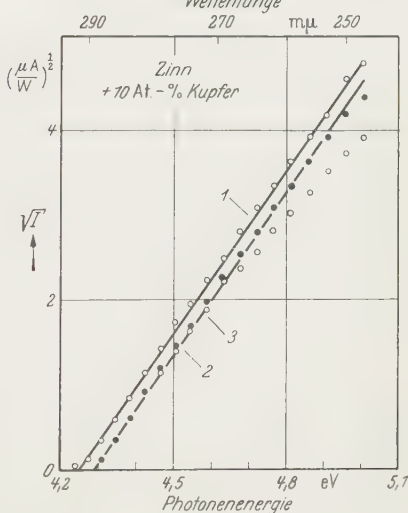


Fig. 11

Fig. 8—11. Darstellung der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven 1, 2 und 3 der Schichten aus Fig. 2—5 nach Gl. (2)

im Meßbereich unterhalb  $90^\circ \text{ K}$  beide Fowlerschen Darstellungen gleichwertig sind. Deshalb sollen die Messungen im folgenden nur in der Tieftemperaturnäherung dargestellt werden. In den Fig. 8 bis 11 sind

die Ergebnisse aus den Fig. 2 bis 5 wiedergegeben. Es ist  $\sqrt{I}$  über der Photonenenergie aufgetragen. Mit 1, 2 und 3 werden wiederum die Meßwerte der entsprechenden lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven bezeichnet.

Fig. 8 zeigt, daß sich die einzelnen Meßpunkte der Bleischicht recht gut durch Geraden verbinden lassen. Aus dieser Darstellung läßt sich deutlich das Verhalten der Bleischicht beim Tempern ablesen. Die in Fig. 2 ersichtliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigt sich hier als eine Abnahme der Steigung der Geraden. Ferner ist ein geringfügiges Zurückweichen der langwelligen Grenze zu bemerken.

Auch bei der Zinnschicht aus Fig. 3 lassen sich alle Meßpunkte auf Fowler-Geraden legen, wie aus Fig. 9 zu ersehen ist. Die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigt sich in derselben Weise wie bei der Bleischicht. Erwähnt sei, daß bei allen untersuchten Zinnschichten nach Tempern auf etwa 260° K eine sehr kleine Verschiebung der langwelligen Grenze zu größeren Werten auftritt.

Während die an Blei- und Zinnschichten ermittelten Meßergebnisse sich im ganzen Meßbereich durch Fowler-Geraden darstellen lassen, ist dies bei den Wismutschichten nicht möglich. Die Meßpunkte der Empfindlichkeitskurven 1, 2 und 3 der Wismutschicht aus Fig. 4 sind in Fig. 10 in der Fowlerschen Auftragung eingezeichnet. Man ersieht sogleich, daß sich nicht alle Punkte der einzelnen Kurven auf eine Gerade legen lassen. Die jeweils eingezeichnete Gerade ist so gewählt, daß die langwelligsten Meßpunkte möglichst mit ihr zur Deckung kommen. Man sieht, daß dann die Meßpunkte im kurzwelligen Bereich in zunehmendem Maße über den einzelnen Geraden liegen. Diese Abweichungen zeigen sich natürlich in derselben Weise auch in der anderen Fowlerschen Auftragung, wenn man versucht, die theoretische Fowler-Kurve der experimentellen Kurve in der Nähe der langwelligen Grenze anzupassen. SUHRMANN, WEDLER und DIERK<sup>11</sup> fanden an Wismutfilmen, welche bei 90° K kondensiert wurden, das gleiche Verhalten, wenn sie ihre Schichten nach Tempern auf Zimmertemperatur erneut auf 90° K abkühlten\*.

Auch bei Zinnschichten mit Kupferzusatz lassen sich nicht alle Meßpunkte auf eine Fowler-Gerade (bzw. Fowler-Kurve) legen. Wie man aus Fig. 11 ersieht, liegen die Meßpunkte der Kurve 1 zwar auf einer Geraden, bei Kurve 2 und in noch stärkerem Maße bei Kurve 3 weichen jedoch die Meßpunkte auf der kurzwelligen Seite stark nach unten ab. Die Punkte der Kurve 3 fallen in der Nähe der langwelligen Grenze mit den

\* Diese Autoren fanden ferner, daß die langwellige Grenze getemperter Wismutfilme temperaturabhängig ist, was durch die hier vorliegenden Messungen bestätigt werden konnte. Alle Messungen an Wismutschichten wurden aus diesem Grunde bei 20° K bzw. darunter ausgeführt.

<sup>11</sup> SUHRMANN, R., G. WEDLER u. E.-A. DIERK: Z. Physik **153**, 96 (1958).



Werten der Kurve 2 zusammen. Sie können nicht mehr getrennt eingezeichnet werden.

Die beim Tempern der Wismutschicht und Zinnschicht mit Kupferzusatz zusammen mit den charakteristischen Widerstandsänderungen auftretenden Verschiebungen der langwelligen Grenze lassen sich leicht aus den Fig. 10 und 11 entnehmen.

Tabelle. *Daten des Photoeffekts für verschiedene Metallschichten*

Benutzte Temperaturen: Zum Kondensieren  $T_0$ , zum Anlassen  $T$  und zur Messung  $T_1$

Substanz	Dicke $d$ in $\mu$	Temperatur in $^{\circ}\text{K}$			Grenzwellen- länge $\lambda_0$ in $\mu$	Mengen- konstante $M$ in $10^{-13} \cdot \frac{\text{A}}{\text{W} \cdot \text{Grad}^2}$
		$T_0$	$T$	$T_1$		
Blei	153	20	20	20	$309,4 \pm 0,3$	$26 \pm 5$
	bis	20	90	20 (und 90)	$308,5 \pm 0,3$	$16 \pm 1$
	250	20	250	20	$307,1 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,2$
Zinn	57	14	14	14	$286,5 \pm 0,4$	$11 \pm 2$
	bis	14	90	20 (und 90)	$286,3 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,9$
	70	14	260	20	$287,7 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,7$
Wismut	45	6,5—12,5	6,5—12,5	6,5—12,5	$295,5 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,9$
	bis	6,5—12,5	20	20	$292,6 \pm 0,7$	$5,5 \pm 0,9$
	70	6,5—12,5	270	20	$291,3 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,3$
Zinn	59	7,5—8,5	7,5—8,5	7,5—8,5	291,9	5,8
+ 10 At.-%		7,5—8,5	90	20	288,9	6,3
Kupfer		7,5—8,5	270	20	288,7	6,6

In der Tabelle sind alle Ergebnisse zusammengestellt. Die Spalte 2 gibt jeweils die kleinste und größte Dicke  $d$  der untersuchten Schichten an. In den Spalten 4 und 5 sind die Mittelwerte und die Fehlergrenzen der langwelligen Grenze  $\lambda_0$  und der Mengenkonsanten  $M$  aufgeführt. In Spalte 3 werden die Kondensations- und Meßtemperatur wiedergegeben sowie die höchste Temperatur (Anlaßtemperatur), der die Schichten vor den jeweiligen lichtelektrischen Messungen ausgesetzt sind. Bei den Wismutschichten und der Zinnschicht mit 10 Atom-% Kupfer sind die angeführten Ergebnisse durch Anpassung der Fowler-Kurve in der Nähe der langwelligen Grenze bestimmt. Da der Kupfergehalt bei der Sn/Cu-Schicht von Messung zu Messung doch etwas schwankt, sind in der letzten Reihe die Werte für nur eine Schicht angegeben. Diese Schicht zeigt in ihrem Widerstandsverhalten die größte Übereinstimmung mit den Messungen von SCHERTEL an Zinnschichten mit 10 Atom-% Kupfer<sup>6</sup>. Die relativ große Schwankung der Meßergebnisse bei den auf  $20^{\circ}\text{K}$  getemperten Wismutschichten kommt daher, daß bei dieser Temperatur die Umwandlung noch nicht völlig abgeschlossen ist.

## § 5. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Blei- und reinen Zinnschichten lassen sich im ganzen Meßbereich durch Fowler-Kurven darstellen. Dies ist bei den Wismutschichten und Zinnschichten mit Kupferzusatz nicht möglich. Da Wismut eine komplizierte Bandstruktur hat, muß auf eine genaue Analyse der Messungen, die hier auch in der Nähe der langwelligen Grenze durchgeführt wurden, verzichtet werden. Auch die Abweichungen von der Fowler-Kurve, welche beim Tempern der Sn/Cu-Schichten auftreten, können nicht erklärt werden. SUHRMANN, WEDLER und DIERK, die ebenfalls Wismutschichten untersucht haben, deuten ihre Abweichungen von der Fowler-Kurve durch eine zusätzliche Elektronenemission aus einem weiteren Band<sup>11</sup>.

a) *Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern.* Bei den vorliegenden Messungen ist der Photostrom auf die auffallende Lichtleistung bezogen. Es wäre jedoch richtiger, ihn auf die absorbierte Leistung zu beziehen. HASSE hat die optische Reflexion und Durchlässigkeit an abschreckend kondensierten Zinn- und Wismutschichten, sowie an Zinnschichten mit 13 Atom-% Kupferzusatz im Wellenlängenbereich von 250 m $\mu$  bis 4  $\mu$  untersucht<sup>12</sup>. Aus seinen Messungen läßt sich die Änderung der Absorption beim Tempern dieser Schichten ermitteln. Dabei ergibt sich, daß die Absorption im Wellenlängenbereich der hier vorliegenden lichtelektrischen Untersuchungen beim Zinn um 12 bis 15 % und beim Wismut um 8 bis 11 % abnimmt. Beim Zinn mit 13 Atom-% Kupfer nimmt die Absorption der getemperten Schicht in diesem Meßbereich sogar auf 125 bis 135 % zu. Demnach würde man auch bei Messungen, bei denen der Photostrom auf die absorbierte Lichtleistung bezogen wird, eine starke Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern der abschreckend kondensierten Schichten erhalten.

Eine ähnliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit dem Tempern finden auch SUHRMANN und PIETRZYK<sup>13</sup> an Al-, Zn- und Cd-Schichten, welche bei 83° K kondensiert sind. Die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern einer gestörten Schicht scheint demnach ein sehr allgemeiner Vorgang zu sein.

Mit dem Tempern einer abgeschreckt kondensierten Schicht wird der Restwiderstand durch Ausschleiden von Störungen abgebaut. Da bei lichtelektrischen Messungen in der Nähe der langwelligen Grenze nur die sog. freien Elektronen (Leitungselektronen) als Photoelektronen erfaßt werden, liegt es nahe, auch die Abnahme der lichtelektrischen

<sup>12</sup> HASSE, J.: Z. Physik **157**, 166 (1959).

<sup>13</sup> SUHRMANN, R., u. J. PIETRZYK: Z. Physik **122**, 600 (1944).

Empfindlichkeit beim Tempern einer gestörten Schicht mit der Ausscheidung von Störungen in Zusammenhang zu bringen. Ein Einfluß weiterer Größen, wie Zustandsdichte der Elektronen oder Oberflächenrauigkeit der Schicht, ist nicht leicht zu übersehen und bleibt im folgenden daher unberücksichtigt.

Bekanntlich kann ein völlig freies Elektron kein Lichtquant absorbieren, da wegen des sehr kleinen Impulses des Lichtquants nicht gleichzeitig Energie- und Impulssatz befriedigt werden können. Bei Absorption eines Lichtquants durch ein Elektron muß daher ein weiterer Stoßpartner anwesend sein, der für den entsprechenden Impulsausgleich sorgt. Als dritter Stoßpartner kann ein Bestandteil des Metallgitters auftreten<sup>14</sup>. Neben anderen kommen die eingebauten Gitterfehler hierfür in Betracht. Eine Ausscheidung der Störungen durch Tempern ist demnach gleichbedeutend mit einer Verringerung der für den Photoeffekt notwendigen dritten Stoßpartner.

Bei den vorliegenden Messungen werden Lichtquanten verwandt, deren Energie bis zu 0,8 eV (Bi) bzw. 0,67 eV (Sn) größer ist als die Austrittsarbeit. Die Photoelektronen müssen daher aus Energieniveaus stammen, die höchstens um diese Beträge unter der Fermi-Kante liegen. Dieselben Energieniveaus werden auch bei der Absorption im ultraroten Spektralgebiet (Leitfähigkeitsabsorption) erfaßt. Eine Verringerung der dritten Stoßpartner durch Ausscheiden von Störungen beim Tempern müßte sich also auf den Photoeffekt und die Ultrarotabsorption in derselben Weise auswirken. Tatsächlich zeigen die Messungen von HASSE<sup>13</sup>, daß die Absorption im Spektralgebiet unter 1 eV beim Tempern der erwähnten Schichten stark abnimmt. Durch Tempern auf etwa 250° K geht die Absorption bei einer Photonenenergie von 0,3 eV auf 40% beim Wismut bzw. auf 35% beim Zinn zurück. Diese Abnahme entspricht recht gut der Verringerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Tempern dieser Schichten.

*b) Änderungen der langwelligen Grenze beim Tempern.* Die bei Blei- und Zinnschichten mit dem Tempern auftretenden Änderungen der langwelligen Grenze sind klein und können nicht erklärt werden. Beim Tempern der bei tiefer Temperatur abgeschreckt kondensierten Wismutschichten und Zinnschichten mit Kupferzusatz treten in einem kleinen Temperaturbereich relativ große Verschiebungen der langwelligen Grenze zu kürzeren Wellenlängen auf. Diese Zunahme der Austrittsarbeit steht im unmittelbaren Zusammenhang mit den großen Widerstandsänderungen, die ja in demselben Temperaturbereich ablaufen. In der Einleitung wird bereits darauf hingewiesen, daß diese Schichten unmittelbar

<sup>14</sup> Eine Übersicht über die die lichtelektrische Ausbeute bestimmenden Faktoren geben MAYER, H., u. H. THOMAS: Z. Physik **147**, 419 (1957).

nach der Kondensation bei tiefer Temperatur in einem der Schmelze sehr ähnlichen Zustand vorliegen, der sich beim Erwärmen in das normale Gitter umwandelt. Man kann daher annehmen, daß diese Strukturänderungen beim Tempern die Zunahme der Austrittsarbeit hervorrufen.

Änderungen der Austrittsarbeit bei Strukturumwandlungen sind sehr oft beobachtet worden. So fand GOETZ bei lichtelektrischen Messungen für Zinn im geschmolzenen Zustand eine kleinere Austrittsarbeit also für festes Zinn<sup>15</sup>. Über das lichtelektrische Verhalten des Wismuts am Schmelzpunkt liegen bisher noch keine Messungen vor. Nach Kontaktpotentialmessungen von KURZKE und ROTTGARDT hat flüssiges Wismut ebenfalls eine kleinere Austrittsarbeit als festes<sup>16</sup>. Diese Ergebnisse stützen die obige Deutung.

Mein Dank gilt in erster Linie meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. HILSCH, für seine stete Förderung der Arbeit durch Diskussionen und Ratschläge. Es ist mir eine Freude, auch Herrn Professor Dr. W. BUCKEL und Herrn Dr. F. FISCHER für ihre vielen Diskussionen und Hinweise herzlich zu danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte dankenswerter Weise Apparate zur Durchführung dieser Messungen zur Verfügung.

<sup>15</sup> GOETZ, A.: Z. Physik **53**, 494 (1929).

<sup>16</sup> KURZKE, H., u. J. ROTTGARDT: Z. Physik **109**, 341 (1938). Es muß erwähnt werden, daß diese Autoren für Zinn am Schmelzpunkt das entgegengesetzte Verhalten finden.

From the Institutes RIAS, Baltimore, Maryland, USA  
and NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, USA

## On A. Raychaudhuri's paper "Electronic energy Bands in model three-dimensional lattices"

By

PHILIP SCHWED and G. ALLEN

(Received January 23, 1960)

Recently, Raychaudhuri published a paper on electronic energy bands in three-dimensional lattices<sup>1</sup>. The purpose of the present communication is twofold: (1) to point out that one of the simplifying assumptions made in I is invalid, and (2) to point out the possibility of obtaining a correct procedure which retains many of the advantages of RAYCHAUDHURI's approach.

In order to accomplish our objective, it is convenient to summarize the treatment employed in I. Essentially, the potential to be considered was taken as having the period of the lattice and as reducing in the vicinity of each lattice point,  $\vec{r}_s$ , to the "spherical square well":

$$\left. \begin{aligned} V(\vec{r}) &= V_0 = \text{constant}, & |\vec{r} - \vec{r}_s| < b \\ &= 0 & |\vec{r} - \vec{r}_s| > b \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

where  $b$  is less than half the smallest interatomic distance. The relevant Schroedinger equation is then reduced to an integral equation over a unit cell involving the relevant Green's function. The relation

$$\int_{|\vec{r}'|=b} \left[ G(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial \psi(\vec{r}')}{\partial r'} - \psi(\vec{r}') \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial r'} \right] dS' = 0, \quad r < b \quad (2)$$

is then established. In (2),  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  is the Green's function for this problem and  $r' = |\vec{r}'|$ .

The solution of this equation is written in the form

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{l,m} \beta_{lm} j_l(x_i r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (3)$$

where

$$x_i^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0) \quad (4)$$

$\beta_{lm}$  are constants to be determined and  $j_l(x_i r)$  and  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  are respectively,  $l^{\text{th}}$  order spherical Bessel functions and normalized spherical

<sup>1</sup> RAYCHAUDHURI, A.: Z. Physik **148**, 435 (1957). Subsequently this paper will be referred to as I. We shall try to follow the notation in I as closely as possible.



harmonics. The Green's function  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  is also expanded in terms of these functions and the expanded  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  and  $\psi(\vec{r})$  are substituted into the integral to obtain the determinantal compatibility relation.

This relation turns out to be an infinite determinant, each term of which contains a summation over the lattice. At this point the assumption is introduced that, on the right hand side of (3), only  $\beta_{00} \neq 0$ ; all other coefficients are assumed to vanish reducing the determinant to a single term. The following relation between the wave number  $\vec{k}$  and the energy  $E$  is then readily obtained.

$$\sum_s' \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_s} e^{i\vec{k} r_s}}{x r_s} = - \frac{e^{i r b} (i x \sin x_i b - x_i \cos x_i b)}{x \sin x_i b \cos x b - x_i \cos x_i b \sin x b} \quad (5)$$

where the prime over the summation symbol indicates that the term involving  $\vec{r}_s = 0$  is to be omitted from the summation, and  $r_s = |\vec{r}_s|$ .

Physically, the objectionable point in this procedure is that the short range nature of the interactions between the electrons and the lattice ions is used to infer that all partial waves other than those of the  $s$  state disappear. In point of fact, the suppression of such higher waves would imply a strong interaction between an electron in one of these states and the lattice, and is contrary to the basic assumptions. The resulting difficulty can be easily understood by considering the case of the empty lattice. In this situation, the type of wave function considered reduces to a plane wave. Then all the terms in the spherical harmonic expansion are eliminated except for the first, and one obtains from equation (5) a restriction on the allowed energies — contrary to the physics of the situation. It may further be remarked that even in the case of a large  $V$ , the higher  $\beta$ 's need not vanish. This follows because the corresponding partial waves are quite small inside the sphere of radius  $b$  even in the absence of a potential [in view of the strong  $r$  dependence of  $j_l(x_i r)$ ] and hence, cannot be greatly affected by  $V$ .

As a final remark one may note that there is an approach to this problem suggested by Raychaudhuri's work which does not suffer from the above difficulty. Instead of dealing with the coefficients of the partial waves, one may consider the phase shifts. In this case, one can give physical arguments for expecting the phase shifts for all the partial waves to vanish except that for  $l=0$ . This appears to be a physically acceptable approximation to employ in the current model and we are continuing an investigation of its application.

## Autorenverzeichnis des 158. Bandes

- ALBERS, J. R. s. LEWIS, H. R. S. 155
- ALLEN, G. s. SCHWED, PH. S. 623
- ALLKOFFER, O. C., Über Messungen des Impulsspektrums und des positiven Exzesses von Ultrastrahlungsteilchen auf Meereshöhe. S. 274
- BALARIN, M., Über die Deformierbarkeit benachbarter Ionen. Zu einer Bemerkung in der Arbeit von R. HOSEMANN: Ein röntgenographischer Beweis für die „Punktstruktur“ der Elektronen. S. 120
- BARTH, CH. A., and H. E. SUESS, The Formation of Molecular Hydrogen through Photolysis of Water Vapor in the Presence of Oxygen. S. 85
- BAUMANN, F., Zum Photoeffekt an dünnen Metallschichten. S. 607
- BERGER, H., K. W. BÖER und E.-H. WEBER, Über den Einfluß von Gasatmosphären auf die spektrale Verteilung der Photoleitung von CdS-Einkristallen. S. 501
- BÖER, K. W. s. BERGER, H., und E.-H. WEBER. S. 501
- BRÖMER, H. H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. II. Das Abklingen des Nachleuchtens im Airglow-, NO- und Lewis-Rayleigh-Stadium. S. 1
- Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. III. Das Abklingen des „Auroral Afterglow“. S. 133
- CHATTERJEE, S. K. s. DHANALAKSHMI, C. S. 196
- COCHRAN, J. F. s. LEWIS, H. R., H. FRAUENFELDER, D. E. MAPOTHER and R. N. PEACOCK. S. 26
- CRIGEE, L., Untersuchung der direkten Paarbildung durch Elektronen. S. 433
- DHANALAKSHMI, C., and S. K. CHATTERJEE, Phase change on transmission of microwaves through metal disc delay dielectrics. S. 196
- EISENMENGER, W. s. MEYER, E. S. 379
- ENGELKE, B.-A., Über die Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur im Plasma der positiven Säule bei einer Glimmentladung in Molekelgasen. S. 422
- FINKENRATH, H., Über Beziehungen zwischen der optischen Absorption und Dispersion und dem Leitungsmechanismus dünner Kadmiumpydschichten. S. 511
- FISCHER, F., und R. HILSCH, Excitonenspektren des LiJ und seiner Hydrate. S. 553
- FLAMMERSFELD, A. s. GUBERNATOR, K., und P. H. HECKMANN. S. 268
- s. SCHMIDT-OTT, W.-D., K.-W. HOFFMANN und I. Y. KRAUSE. S. 242
- FRANKE, W., Über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission einer Gasentladung. S. 96
- FRAUENFELDER, H. s. LEWIS, H. R., J. F. COCHRAN, D. E. MAPOTHER and R. N. PEACOCK. S. 26
- FRIEDERICH, A., K. H. HELLWEGE und H. LÄMMERMANN, Weitere Analyse der Spektren des dreiwertigen Samariums in Einkristallen verschiedener Symmetrie. S. 251
- GEIST, D., Die magnetische Suszeptibilität von eisen- und zinkdotiertem Germanium. S. 123
- Eine empfindliche magnetische Waage zur Bestimmung kleiner Suszeptibilitätsdifferenzen. S. 359
- GLOCKER, R., Dosis und Dosismessung bei ionisierenden Strahlungen. S. 145

- GOBRECHT, H., und H.-E. GÜMLICH, Über den Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Elektrophotolumineszenz. S. 226
- GOETZE, G., Zerfallsschema und  $\beta$ -Spektrum des  $\text{MsThI} (\text{Ra}^{228})$ . S. 347
- GOMBÁS, P., und K. LADÁNYI, Zur Abhängigkeit der Elektronenaffinität freier Atome von der Ordnungszahl. S. 261
- GRÜNDIG, H., Ionenleitfähigkeit von zongereinigten Alkalihalogeniden. S. 577
- GUBERNATOR, K., P.H. HECKMANN und A. FLAMMERSFELD, Die Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen für Positronen und Elektronen kleiner Energie. S. 268
- GÜRS, K., Herstellung und Eigenschaften von  $\text{ThTe}$ -Photowiderständen mit kontrollierter stöchiometrischer Zusammensetzung. S. 533
- GÜMLICH, H.-E. s. GOBRECHT, H. S. 226
- HANSBURY, E. s. HAYES, F.N., V.N. KERR and D.L. WILLIAMS. S. 374
- HARTMANN, I. s. JUST, K., und H. v. OS-SOWSKI. S. 39
- HAUSER, U., und W. KERLER, Untersuchung des Zerfalls  $\text{Bi}^{212}(\text{ThC}) \xrightarrow{\beta} \text{Po}^{212}(\text{ThC}') \xrightarrow{\alpha} \text{Pb}^{208}(\text{ThD})$  durch  $(\gamma, \alpha)$ -Koinzidenzen. S. 405
- HAYES, F.N., E. HANSBURY, V.N. KERR and D.L. WILLIAMS, Contemporary Carbon-14 in Lemongrass Oil. S. 374
- HECKMANN, P.H. s. GUBERNATOR, K., und A. FLAMMERSFELD. S. 268
- HELLWEGE, K.H. s. FRIEDERICH, A., und H. LÄMMERMANN. S. 251
- HILSCH, R. s. FISCHER, F. S. 553
- HOFFMANN, K.-W. s. SCHMIDT-OTT, W.-D. I. Y. KRAUSE und A. FLAMMERSFELD. S. 242
- HOWARD, W. s. HUTSON, A.R., W. PAUL and R.B. ZETTERSTROM. S. 151
- HUTSON, A.R., W. PAUL, W. HOWARD and R.B. ZETTERSTROM, Pressure dependence of the resistivity of zinc oxide. S. 151
- JÄGER, PH., Messung der  $v/c$ -Abhängigkeit bei der  $\beta$ - $\gamma$ zirkular-Korrelation an  $\text{Co}^{60}$ . S. 214
- JUST, K., I. HARTMANN und H. v. OS-SOWSKI, Genäherte 3-Punkt-Funktionen in der Heisenbergschen Theorie. S. 39
- KELLY, P.S., and S.A. MOSZKOWSKI, Calculation of Matrix Elements in the Beta-Decays of  $\text{Sc}^{44}$  and  $\text{Mn}^{52}$ . S. 304
- KERKHOFF, F., Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in Alkalihalogenidkristallen. S. 595
- KERLER, W. s. HAUSER, U. S. 405
- KERR, V.N. s. HAYES, F.N., E. HANSBURY and D.L. WILLIAMS. S. 374
- KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Mehrstrahlinterferenzen in konvergentem Licht. S. 172
- KRAMER, G., und D. MÜLLER, Deuteron-Photospaltung bei niedrigen Energien. S. 204
- KRAUSE, I.Y. s. SCHMIDT-OTT, W.-D. K.-W. HOFFMANN und A. FLAMMERSFELD. S. 242
- KREBS, K. s. KOPPELMANN, G. S. 172
- KRETZSCHMAR, M., Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell. II. Zum Problem der Translationsinvarianz. S. 284
- KRIMMEL, E., Kohärente Teilung eines Elektronenstrahls durch Magnetfelder. S. 35
- LADÁNYI, K. s. GOMBÁS, P. S. 261
- LÄMMERMANN, H. s. FRIEDERICH, A. und K.H. HELLWEGE. S. 251
- LAKSHMAN, S.V.J., The band spectrum of  $\text{SbO}$ : a new doublet system. S. 367
- Rotational analysis of the B—X band system of the  $\text{SbO}$  molecule. S. 386
- LEWIS, H.R., and J.R. ALBERS, Polarization of Conversion Electrons following Beta Decay. S. 155
- J.F. COCHRAN, H. FRAUENFELDER, D.E. MAPOTHER and R.N. PEACOCK, A Method for Measuring Magnetic Fields in Superconductors. S. 26
- LINDENBERGER, K.H., und J.A. SCHEER, Relativmessung integrierter Wirkungsquerschnitte für den Kernphotoeffekt: Reaktionen am  $\text{Ca}^{40}$ . S. 111

- MAECKER, H., Messung und Auswertung von Bogencharakteristiken (Ar, N<sub>2</sub>). S. 392
- MAPOTHER, D.E. s. LEWIS, H.R., J.F. COCHRAN, H. FRAUENFELDER and R.N. PEACOCK. S. 26
- MEYER, E., und W. EISENMENGER, Demonstrationsversuche zur Parameterverstärkung. S. 379
- MOSZKOWSKI, S.A. s. KELLY, P.S. S. 304
- MÜLLER, D. s. KRAMER, G. S. 204
- OSSOWSKI, H. v. s. JUST, K., und I. HARTMANN. S. 39
- PAUL, W. s. HUTSON, A.R., W. HOWARD and R.B. ZETTERSTROM. S. 151
- PEACOCK, R.N. s. LEWIS, H.R., J.F. COCHRAN, H. FRAUENFELDER and D.E. MAPOTHER. S. 26
- PEHLAND, H. s. SCHWINK, CHR. S. 12
- RAJAGOPAL, A.K., and R. SRINIVASAN, Lattice vibrations and specific heat of zinc blende. S. 471
- RENNINGER, M., Messungen ohne Störung des Meßobjekts. S. 417
- RICHTER, K., Über die Wahrscheinlichkeit der „Kanalbildung“ aus einer großen Elektronenlawine. S. 312
- RODENBERG, R., Über das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für den ( $e, n$ )- und ( $\gamma, n$ )-Prozeß. S. 44
- ROY, T.C., Bound states in quantum electrodynamics. S. 142
- SCHEER, J.A. s. LINDENBERGER, K.H. S. 111
- SCHMIDT-OTT, W.-D., K.-W. HOFFMANN, I.Y. KRAUSE und A. FLAMMERSFELD, Die Faktoren der inneren Umwandlung bei  $^{80m}_{35}\text{Br}$  (4,4 Std). S. 242
- SCHULT, O., Ausmessung einiger weicher Gamma-Linien beim Neutroneneinfang in Europium mit einem Kristallspektrometer. S. 444
- SCHWED, PH., and G. ALLEN, On A. Raychaudhuri's paper "Electronic energy bands in model three-dimensional lattices". S. 623
- SCHWIDTAL, K., Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Gadolinium. S. 563
- SCHWINK, CHR., und H. PEHLAND, Zur Bestimmbarkeit der optischen Konstanten und Dicke sehr dünner Metallschichten bei senkrechtem Lichteinfall. S. 12
- und G. ZANKL, Über das Verhalten der Remanenz polykristalliner Nickeldrähte beim Recken. S. 181
- SRINIVASAN, R. s. RAJAGOPAL, A.K. S. 471
- SUESS, H.E. s. BARTH, CH. A. S. 85
- VOGEL, A., Beiträge zur Exoelektronenemission von Kristallen und Metallen. S. 77
- WEBER, E.-H. s. BERGER, H., und K.W. BÖER. S. 501
- WILD, W., Zum Vielkörperproblem eines Fermionensystems. S. 322
- WILKENS, M., Zur Bestimmung von Deformationsstapelfehlern in kubisch-flächenzentrierten Metallen mit Röntgenstrahlen. S. 483
- WILLIAMS, D.L. s. HAYES, F.N., E. HANSBURY and V.N. KERR. S. 374
- WITTEKINDT, R., Einzelnachweis von Elektronen (15 bis 50 keV) in Kernphotoplaten. S. 572
- ZANKL, G. s. SCHWINK, CH. S. 181
- ZETTERSTROM, R.B. s. HUTSON, A.R., W. PAUL and W. HOWARD. S. 151





MAR 15 1960

Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

158. BAND, 1. HEFT

MIT 53 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT  
(ABGESCHLOSSEN AM 25. JANUAR 1960)

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1960

## Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an andere Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewilligen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Warnemarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität  
Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

### Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 830301,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27901

### 158. Band

### Inhalt

1. He  
Se

Porträt P. SCHERRER

BRÖMER, H. H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien.

II. Das Abklingen des Nachleuchtens im Airglow-, NO- und Lewis-Rayleigh-Stadium.

Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1959) . . . . .

SCHWINK, CHR., und H. PEHLAND, Zur Bestimmbarkeit der optischen Konstanten und Dicke sehr dünner Metallschichten bei senkrechtem Lichteinfall. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. September 1959) . . . . .

LEWIS, H. R., J. F. COCHRAN, H. FRAUENFELDER, D. E. MAPOTHER and R. N. PEACOCK, A Method for Measuring Magnetic Fields in Superconductors. With 2 Figures in the Text. (Received November 3, 1959) . . . . .

KRIMMEL, E., Kohärente Teilung eines Elektronenstrahls durch Magnetfelder. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. November 1959) . . . . .

JUST, K., I. HARTMANN und H. v. OSSOWSKI, Genäherte 3-Punkt-Funktionen in der Heisenbergschen Theorie. (Eingegangen am 23. November 1959) . . . . .

RODENBERG, R., Über das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für den  $(e, n)$ - und  $(\gamma, n)$ -Prozeß. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. September 1959) . . . . .

VOGEL, A., Beiträge zur Exoelektronenemission von Kristallen und Metallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Oktober 1959) . . . . .

BARTH, CH. A., und H. E. SUSS, The Formation of Molecular Hydrogen through Photolysis of Water Vapor in the Presence of Oxygen. With 4 Figures in the Text. (Received October 31, 1959) . . . . .

FRANKE, W., Über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission einer Gasentladung. Mit 19 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1959) . . . . .

LINDENBERGER, K. H., und J. A. SCHER, Relativmessung integrierter Wirkungsquerschnitte für den Kernphotoeffekt: Reaktionen am  $\text{Ca}^{40}$ . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 8. Dezember 1959) . . . . .

BALARIN, M., Über die Deformierbarkeit benachbarter Ionen. Zu einer Bemerkung in der Arbeit von R. HOSEMAN: Ein röntgenographischer Beweis für die „Punktstruktur“ der Elektronen. (Eingegangen am 2. Oktober 1959) . . . . .

4-chem APR 5 1960  
Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

158. BAND, 2. HEFT

MIT 37 FIGUREN IM TEXT  
(ABGESCHLOSSEN AM 18. FEBRUAR 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG  
1960

# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an andere Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 830301,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27901

## 158. Band

## Inhalt

## 2. Heft Seite

GEIST, D., Die magnetische Suszeptibilität von eisen- und zinkdotiertem Germanium. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juli 1959)	123
BRÖMER, H. H., Untersuchung des „Auroral Afterglow“ und seiner Präparationsstadien. III. Das Abklingen des „Auroral Afterglow“. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Dezember 1959)	133
ROY, T. C., Bound states in quantum electrodynamics. (Received October 26, 1959)	142
GLOCKER, R., Dosis und Dosismessung bei ionisierenden Strahlungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. August 1959)	145
HUTSON, A. R., W. PAUL, W. HOWARD und R. B. ZETTERSTROM, Pressure dependence of the resistivity of zinc oxide. With 1 Figure in the Text. (Received October 12, 1959)	151
LEWIS, H. R., and J. R. ALBERS, Polarization of Conversion Electrons following Beta Decay. With 2 Figures in the Text. (Received November 24, 1959)	155
KOPPELMANN, G., und K. KREBS, Mehrstrahlinterferenzen in konvergentem Licht. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Dezember 1959)	172
SCHWINK, CH., und G. ZANKL, Über das Verhalten der Remanenz polykristalliner Nickeldrähte beim Recken. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Dezember 1959)	181
DHANALAKSHMI, C., and S. K. CHATTERJEE, Phase change on transmission of microwaves through metal disc delay dielectrics. With 2 Figures in the Text. (Received October 17, 1959)	196
KRAMER, G., und D. MÜLLER, Deuteron-Photospaltung bei niedrigen Energien. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. November 1959)	204
JÄGER, PH., Messung der $v/c$ -Abhängigkeit bei der $\beta$ - $\gamma$ -Zirkular-Korrelation an $\text{Co}^{60}$ . Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. November 1959)	214
GOBRECHT, H., und H.-E. GÜMLICH, Über den Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Elektrophotolumineszenz. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Dezember 1959)	220
SCHMIDT-OTT, W.-D., K.-W. HOFFMANN, I. Y. KRAUSE und A. FLAMMERSFELD, Die Faktoren der inneren Umwandlung bei $^{80\text{m}}_{35}\text{Br}$ (4,4 Std). Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Dezember 1959)	242

APR 29 1960

Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

158. BAND, 3. HEFT

MIT 39 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 14. MÄRZ 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1960



# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. *Scheel* und H. *Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. *Laue* und R. W. *Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an andere Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Das Manuskript muß *völlig druckfertig* und *gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die *Literaturhinweise* sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

## Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 830304,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27901

## 158. Band

## Inhalt

## 3. Heft Seiten

FRIEDERICH, A., K. H. HELLWEGE und H. LÄMMERMANN, Weitere Analyse der Spektren des dreiwertigen Samariums in Einkristallen verschiedener Symmetrie. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Dezember 1959) . . . . .	251
GOMBÁS, P., und K. LADÁNYI, Zur Abhängigkeit der Elektronenaffinität freier Atome von der Ordnungszahl. (Eingegangen am 24. Dezember 1959) . . . . .	261
GUBERNATOR, K., P. H. HECKMANN und A. FLAMMERSFELD, Die Szintillations-Lichtausbeute von Anthrazen für Positronen und Elektronen kleiner Energie. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1960) . . . . .	268
ALLKOEFER, O. C., Über Messungen des Impulsspektrums und des positiven Exzesses von Ultrastrahlungsteilchen auf Meereshöhe. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. November 1959) . . . . .	274
KRETZSCHMAR, M., Gruppentheoretische Untersuchungen zum Schalenmodell. II. Zum Problem der Translationsinvarianz. (Eingegangen am 7. Januar 1960) . . . . .	284
KELLY, P. S., and S. A. MOSZKOWSKI, Calculation of Matrix Elements in the Beta-Decays of Sc <sup>44</sup> and Mn <sup>52</sup> . (Received December 18, 1959) . . . . .	304
RICHTER, K., Über die Wahrscheinlichkeit der „Kanalbildung“ aus einer großen Elektronenlawine. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Dezember 1959) . . . . .	312
WILD, W., Zum Vielkörperproblem eines Fermionensystems. I. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 17. Dezember 1959) . . . . .	322
GOETZE, G., Zerfallsschema und $\beta$ -Spektrum des MsThI (Ra <sup>228</sup> ). Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1960) . . . . .	347
GEIST, D., Eine empfindliche magnetische Waage zur Bestimmung kleiner Suszeptibilitätsdifferenzen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Januar 1960) . . . . .	359
LAKSHMAN, S. V. J., The band spectrum of SbO: a new doublet system. With 2 Figures in the Text. (Received June 15, 1959) . . . . .	367
HAYES, F. N., E. HANSBURY, V. N. KERR and D. L. WILLIAMS, Contemporary Carbon-14 in Lemongrass Oil. With 1 Figure in the Text. (Received December 21, 1959) . . . . .	374

MAY 25 1960

Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

158. BAND, 4. HEFT

MIT 44 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 4. APRIL 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1960

# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität.  
Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Das Manuskript muß völlig druckfertig und gut lesbar sein. Für den Text ist Maschinenschrift, für die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichung besonders zu kennzeichnen. Die Literaturhinweise sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

## Springer-Verlag

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 83 03 01,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 2 79 01

158. Band	Inhalt	4. Heft Seite
MEYER, E., und W. EISENMENGER, Demonstrationsversuche zur Parameterverstärkung. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1959) . . . . .		379
LAKSHMAN, S. V. J., Rotational analysis of the B—X band system of the SbO molecule. With 2 Figures in the Text. (Received October 27, 1959) . . . . .		386
MAECKER, H., Messung und Auswertung von Bogencharakteristiken (Ar, N <sub>2</sub> ). Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1959) . . . . .		392
HAUSER, U., und W. KERLER, Untersuchung des Zerfalls Bi <sup>212</sup> (ThC) $\xrightarrow{\beta}$ Po <sup>212</sup> (ThC') $\xrightarrow{\alpha}$ Pb <sup>208</sup> (ThD) durch ( $\gamma$ , $\alpha$ )-Koinzidenzen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Januar 1960) . . . . .		405
RENNINGER, M., Messungen ohne Störung des Meßobjekts. (Eingegangen am 25. Februar 1959) . . . . .		417
ENGELKE, B.-A., Über die Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur im Plasma der positiven Säule bei einer Glimmentladung in Molekelgasen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. November 1959) . . . . .		422
CRIEGEE, L., Untersuchung der direkten Paarbildung durch Elektronen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Januar 1960) . . . . .		433
SCHULT, O., Ausmessung einiger weicher Gamma-Linien beim Neutroneneinfang in Europium mit einem Kristallspektrometer. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Januar 1960) . . . . .		444
RAJAGOPAL, A. K., and R. SRINIVASAN, Lattice vibrations and specific heat of zinc blende. With 7 Figures in the Text. (Received December 30, 1959) . . . . .		471
WILKENS, M., Zur Bestimmung von Deformationsstapelfehlern in kubisch-flächenzentrierten Metallen mit Röntgenstrahlen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1960) . . . . .		483

MAY 31 1960

Postverlagsort Berlin

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

158. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 81 FIGUREN IM TEXT UND 1 PORTRÄT  
(ABGESCHLOSSEN AM 12. APRIL 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1960



## Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für Physik**“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis eines Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Warnemarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität*  
*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Das Manuskript muß *völlig druckfertig* und *gut lesbar* sein. Für den Text ist Maschinenschrift, die Formeln jedoch nur Handschrift zu verwenden. Vorkommende gotische (Fraktur) oder griechische Buchstaben sowie einander ähnliche Zeichen sind durch verschiedenfarbige Unterstreichungen besonders zu kennzeichnen. Die *Literaturhinweise* sind in Form von Fußnoten zu bringen, die innerhalb einer Arbeit durchnummeriert werden.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag**

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Tel. 830301,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27901

### 158. Band

### Inhalt

5. (Schluß-)H

Porträtkopf von WOLFGANG PAULI

- BERGER, H., K. W. BÖER und E.-H. WEBER, Über den Einfluß von Gasatmosphären auf die spektrale Verteilung der Photoleitung von CdS-Einkristallen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Januar 1960) . . . . . 58
- FINKENRATH, H., Über Beziehungen zwischen der optischen Absorption und Dispersion und dem Leitungsmechanismus dünner Kadmiumoxydschichten. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Januar 1960) . . . . . 58
- GÜRS, K., Herstellung und Eigenschaften von PbTe-Photowiderständen mit kontrollierter stöchiometrischer Zusammensetzung. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Januar 1960) . . . . . 58
- FISCHER, F., und R. HILSCH, Excitonenspektren des LiJ und seiner Hydrate. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . . 58
- SCHWIDTAL, K., Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Gadolinium. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . . 58
- WITTEKINDT, R., Einzelnachweis von Elektronen (15 bis 50 keV) in Kernphotoplaten. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. September 1959) . . . . . 58
- GRÜNDIG, H., Ionenleitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . . 58
- KERKHOFF, F., Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in Alkalihalogenidkristallen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . . 58
- BAUMANN, F., Zum Photoeffekt an dünnen Metallschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1960) . . . . . 58
- SCHWED, PH., and G. ALLEN, On A. Raychaudhuri's paper "Electronic energy Bands in model three-dimensional lattices". (Received January 23, 1960) . . . . . 58
- Autorenverzeichnis . . . . . 58





